Der Einfluß von α-Strahlung auf die Selbstdiffusion in Blei

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

DIETMAR FRENZEL

aus Gleiwitz

Göttingen 1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0033

Der Einfluß von α-Strahlung auf die Selbstdiffusion in Blei

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

DIETMAR FRENZEL

aus Gleiwitz

Göttingen 1965

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Jost

Korreferent: Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 2. 1965

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung und großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dr. J. Nölting verdanke ich anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Herrn Dr. M. Kahlweit bin ich für Unterstützung bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Zusammenfassung 1

2. Einleitung und Problemstellung
2.1 Erste Beobachtungen 2
2.2 Zweck der Untersuchung des Strahlungseinflusses . 2
2.3 Themenstellung
2.3.1 Diffusionsexperimente 2
2.3.2 Mikroskopische Beobachtungen 4

3. Theorie
3.1 Strahlungsbeeinflußte Diffusion 5
3.2 Oberflächenveränderungen durch α-Beschuß 10

4. Diffusionsmessungen
4.1 Prinzip der Methode 13
4.2 Experimente
4.2.1 Herstellung der Diffusionsproben 15
4.2.2 Aufbringen der radioaktiven Schicht 21
4.2.3 Aktivitätsmessung 22
4.2.4 Diffusion 24
4.2.5 Bestrahlung 25
4.3 Auswertung 26
4.4 Ergebnisse 29
4.5 Diskussion 30

5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen 36
5.1 Elektronenmikroskopie von Metalloberflächen . . . 36
5.2 Herstellung der Abdrücke 36
5.3 Aufnahmetechnik 38
5.4 Ergebnisse 38
5.5 Diskussion 41

6. Literaturverzeichnis 43

7. Anhang
7.1 Zusammenstellung aller gemessenen Selbst-
diffusionskoeffizienten 47
7.2 Totzeitkorrektur 52

1. Zusammenfassung

Nach der Methode der Absorption der α-Rückstoßstrahlung des Indikatorisotops $^{212}_{82}Pb$ wurde in Blei die Selbstdiffusion verfolgt. Einkristalle sowie gegossene und geschnittene Proben wurden verwendet. Der Einfluß einer Bestrahlung der Proben mit α-Teilchen von 5,3 MeV aus einer $^{210}_{84}Po$-Quelle mit der anfänglichen Aktivität von 5 Curie äußerte sich in einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten während dieser Bestrahlungsperiode.

Die Diffusion in Einkristallen läßt sich durch den Ausdruck

$$D_{Einkrist.} = 1{,}1 \cdot 10^{2} \exp\left(-\frac{22100}{RT}\right) \quad cm^2 \cdot sec^{-1} ,$$

die in polykristallinem Material durch

$$D_{Polykrist.} = 2{,}2 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{15100}{RT}\right) \quad cm^2 \cdot sec^{-1}$$

beschreiben.

Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion unter Bestrahlung bis hinunter zu 40 °C besitzt einen Wert von etwa 7000 $cal \cdot Mol^{-1}$. In dem darunter liegenden Temperaturbereich scheint der Diffusionskoeffizient temperaturunabhängig zu sein.

Eine mit der gewählten Meßanordnung nicht bestimmbare strahlungsbeeinflußte Oberflächendiffusion ließ sich in elektronenmikroskopischen Vergleichsaufnahmen beobachten. Eine eindrucksvolle Glättung der nicht vorbehandelten Einkristalloberflächen konnte direkt sichtbar gemacht werden.

2. Einleitung und Problemstellung

2.1 Erste Beobachtungen

WOLLASTON und BERZELIUS fanden 1815 bei der Untersuchung des natürlichen Minerals Gadolinit, daß beim Erhitzen ein relativ großer Betrag gespeicherter Energie freigesetzt wurde (1). Es zeigte sich, daß dieses Material im wesentlichen nichtkristallin war, sich aber in die kristalline Form überführen ließ, wobei z.B. die ursprüngliche optische Isotropie verloren ging. Als festgestellt wurde, daß dieses und auch andere Mineralien mit gleichem Verhalten Uran oder Thorium als primäre Bestandteile oder als wesentliche Verunreinigungen enthielten, schloß 1914 HAMBERG, daß die beobachteten Effekte auf den α-Teilchen-Beschuß aus dem Zerfall dieser natürlichen radioaktiven Elemente im Verlauf geologischer Zeiträume zurückzuführen seien.

2.2 Zweck der Untersuchung des Strahlungseinflusses

Der große Aufschwung, den die Forschung über den Einfluß von Strahlung auf Festkörper seit etwa 1945 erfahren hat, ist nicht nur auf die Entwicklung der Reaktortechnik zurückzuführen. Man erkannte bald den Wert der Untersuchungen von Strahlenschäden als Methode für das Studium der Festkörpereigenschaften selbst. So ist es z.B. möglich, in kontrollierter Art Gitter-Fehlstellen im Festkörper einzuführen und ihren Einfluß auf äußerlich beobachtbare Eigenschaften zu untersuchen und damit zur Kenntnis des gestörten festen Zustandes beizutragen.

2.3 Themenstellung

2.3.1 Diffusionsexperimente

Transportvorgänge in einem kristallinen Festkörper lassen sich durch Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Gitterbauteilchen verfolgen. Heute wird allgemein angenommen, daß die Diffusion über Fehlordnungsstellen im Kristall stattfindet, in Metallen hauptsächlich

über Gitterleerstellen (2 - 5). Da die Bestrahlung mit energiereichen Teilchen solche Fehlstellen hervorruft, kann man eine Abhängigkeit der Diffusion von der Bestrahlung erwarten (6 - 8). Diese Zusammenhänge sollte man am deutlichsten an Metallen oder Graphit beobachten können, da hier genügend Leitungselektronen vorhanden sind, die den Effekt der reinen Elektronenanregung ausgleichen. Für das Verständnis des Fehlordnungszustandes und der Platzwechselvorgänge spielt somit die Kenntnis der Diffusions- und besonders der Selbstdiffusionskoeffizienten eine wichtige Rolle.
Eine durch die Bestrahlung hervorgerufene zusätzliche Fehlordnung in dem zu untersuchenden Metall muß mit der Fehlstellenkonzentration im thermischen Gleichgewicht (9) mindestens vergleichbar sein, wenn sie der Messung zugänglich sein soll. Diese Verhältnisse sind für Blei bei relativ niedrigen Temperaturen ($< 100\ ^{o}C$) zu erwarten und sollten sich bei Diffusionsmessungen in einem höheren Diffusionskoeffizienten - verglichen mit dem ohne Bestrahlung - äußern, da unter diesen Voraussetzungen die erzeugten Fehlordnungsstellen noch hinreichend beweglich sind (10).

Es sollte in dieser Arbeit untersucht werden, welchen Einfluß energiereiche α-Strahlung auf die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion in Blei hat. Aus der Größe und der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann auf die Art der Gitterfehlstellen-Wanderung und -Ausheilung geschlossen werden.
Die an sich geplanten Untersuchungen unter Bestrahlung mit Neutronen im Kernreaktor wurden zurückgestellt. Der α-Teilchenfluß der verwendeten Quelle erzeugte in den beobachtbaren Oberflächenzonen etwa die gleiche Fehlstellenkonzentration wie sie sich bei einer Neutronenflußdichte von $10^{13}\ n \cdot cm^{-2} sec^{-1}$ ergeben würde (11). Bei Verwendung einer α-Quelle werden die Proben jedoch nicht radioaktiv, und die Temperatur läßt sich viel einfacher vorgeben.

2.3.2 Mikroskopische Beobachtungen

Die meisten Untersuchungen über die Änderung der Eigenschaften von Festkörpern durch Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen behandeln Vorgänge, die sich im Inneren der Körper vollziehen, sog. Volumeneffekte (6, 7, 12). Über direkte Beobachtungen von Veränderungen an der Oberfläche von Metallen liegen dagegen relativ wenige Berichte vor (12 - 19). Mit solchen Arbeitsmethoden kann man aber zusätzlich Informationen gewinnen und Veränderungen bestimmter Oberflächeneigenschaften besser erklären. Ferner lassen sich Aussagen machen über strukturelle Eigenschaften von Materialien, die einer energiereichen Strahlung ausgesetzt sind, wie Reaktor-Brennstoffelemente und ihre Mantelmetalle.
Die Reichweite der zur Bestrahlung verwendeten α-Teilchen beträgt in Blei nur etwa $5 \cdot 10^{-3}$mm. Daher sollten sich an und in der Nähe der Oberfläche die stärksten Veränderungen bemerkbar machen. Es lag nahe, die für die Diffusionsmessungen benutzten Proben licht- und elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Selbst bei den höchsten angewendeten Bestrahlungsdosen von etwa $10^{16}\ \alpha \cdot cm^{-2}$ und Bestrahlungszeiten von etwa 10^{5}sec sind die Effekte so klein, daß für ihre direkte Sichtbarmachung nur die Elektronenmikroskopie geeignet ist. (Die Anwendung der Feldionenmikroskopie war uns nicht möglich.) Mit dem Lichtmikroskop lassen sich Korngrenzen sowie die durch Vorbehandlung stark deformierten Bereiche der Proben nach vorherigem Anätzen erkennen.

Das Ziel war, durch Anwendung mikroskopischer Methoden eine sichere Einordnung der Diffusionsmessungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Struktur der Proben zu erreichen. Ferner sollten aus den elektronenmikroskopischen Vergleichsaufnahmen Oberflächenveränderungen qualitativ und quantitativ bestimmt und ein zur Deutung der Erscheinungen geeigneter Mechanismus ermittelt werden.

3. Theorie

3.1 Strahlungsbeeinflußte Diffusion

Zwei gegeneinander ablaufende Prozesse führen zu einer stationären Fehlordnungsstellenkonzentration zusätzlich zu der im thermischen Gleichgewicht vorliegenden:

a) Die Bildungsgeschwindigkeit von Gitterfehlstellen - unbesetzte Gitterplätze und Teilchen auf Zwischengitterplätzen - kann während der Bestrahlung als konstant angenommen werden.

b) Bei nicht zu niedrigen Temperaturen sind die Fehlordnungsstellen im Gitter beweglich und heilen aus. In Frage kommende Mechanismen dafür sind z.B. direkte Rekombination eines Zwischengitterteilchens mit einer Leerstelle, oder Wanderung und Festlegung an Senken, wie inneren und äußeren Oberflächen, Versetzungen usw. Hat man diese stationäre Fehlstellenkonzentration bestimmt, dann kann man die zugehörigen Diffusionskoeffizienten angeben, die direkt proportional zu der Gesamtfehlstellenkonzentration sind. Diese Annahmen sind gültig, solange die hierzu erforderliche Zeit klein gegen die Dauer des Experiments und der Fehlordnungsgrad $\ll 1$ ist.
LOMER (20) und DIENES und DAMASK (10) haben dieses Problem behandelt und allgemeine Ausdrücke abgeleitet, die das Ausheilen von Fehlstellen durch direkte Rekombination und durch Wanderung zu festen Senken beschreiben.

Die Konzentration einer Fehlstellenart ist eine Funktion des Ortes und der Zeit:

$$D \operatorname{div} \operatorname{grad} c = \frac{\partial c}{\partial t} \qquad \text{(2. Ficksches Gesetz).}$$

Für den Diffusionskoeffizienten D lassen sich bei angenommenem Leerstellen- bzw. Zwischengitterplatz-Mechanismus die Beziehungen angeben

$$D_\ell = \ell \, \nu_\ell \, \lambda^2 \ ,$$

$$D_z = z \, \nu_z \, \lambda^2 \ ,$$

mit

$$\ell = \frac{\text{Zahl der Leerstellen}}{\text{Zahl der vorhandenen Gitterplätze}} \ ,$$

$$z = \frac{\text{Zahl der Zwischengitterteilchen}}{\text{Zahl der vorhandenen Gitterplätze}} \ ,$$

ν_ℓ, ν_z = jeweilige Platzwechselfrequenz,

λ = Entfernung zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtslagen.

Im thermischen Gleichgewicht ist

$$\ell_o = \exp\left(\frac{\Delta S_B^\ell}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_B^\ell}{kT}\right) \ ,$$

$$z_o = \exp\left(\frac{\Delta S_B^z}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_B^z}{kT}\right) \ .$$

ΔH_B und ΔS_B sind die scheinbaren Bildungsenthalpien bzw. -entropien, k ist die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur.

Die Platzwechselfrequenzen als Funktion der Temperatur werden durch

$$\nu_\ell = A \, \nu \exp\left(\frac{\Delta S_W^\ell}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_W^\ell}{kT}\right)$$

und

$$\nu_z = A \, \nu \exp\left(\frac{\Delta S_W^z}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_W^z}{kT}\right)$$

beschrieben. Hierin ist A eine Konstante der Größenordnung 1, ν die effektive Schwingungsfrequenz eines Gitterteilchens, ΔH_W und ΔS_W sind die scheinbaren Enthalpien und Entropien für die Wanderung.

Im folgenden sollen drei Mechanismen der Ausheilung unterschieden werden:

1) Fehlordnungsstellen-Vernichtung an festen Senken

ℓ und z seien die im Überschuß zum thermischen Gleichgewicht vorhandenen Leerstellen und Zwischengitterteilchen. Als stationäre Konzentration erhält man

$$\frac{d\ell}{dt} = K - K_\ell \ell = 0 \ ,$$

$$\frac{dz}{dt} = K - K_z z = 0 \ .$$

K = zeitunabhängige Geschwindigkeitskonstante der Fehlstellenerzeugung durch Bestrahlung,

K_ℓ, K_z = Geschwindigkeitskonstanten für die Vernichtung der jeweiligen Fehlordnungsstelle.

Im stationären Falle ergibt sich daraus

$$\ell = \frac{K}{K_\ell} \ ,$$

$$z = \frac{K}{K_z} \ .$$

Die Proportionalität zwischen K und K_z und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten beschreiben die Beziehungen

$$K_\ell = \alpha_\ell \nu_\ell \lambda^2 \ ,$$

$$K_z = \alpha_z \nu_z \lambda^2 \ .$$

D' sei der Diffusionskoeffizient für den Fall stationärer Fehlordnungsstellenkonzentration bei Bestrahlung.

Für Leerstellen findet man

$$D'_\ell = (\ell + \ell_o)\,\lambda^2 \nu_\ell$$

$$= \frac{K}{\alpha_\ell \nu_\ell \lambda^2}\,\lambda^2 \nu_\ell + \ell_o \lambda^2 \nu_\ell$$

$$= \frac{K}{\alpha_\ell} + D_\ell \,,$$

für Zwischengitterteilchen

$$D'_z = \frac{K}{\alpha_z} + D_z \,.$$

Die jeweilige Größe (D' - D) ist also temperaturunabhängig und kann als Maß für den Einfluß auf die Selbstdiffusion bei angenommenem Mechanismus der Fehlordnungsstellen-Vernichtung angesehen werden.

2) Gitterfehlstellen-Vernichtung durch direkte Rekombination

Durch die Strahlung sollen Leerstellen und Zwischengitterteilchen in gleicher Zahl (Frenkel-Paare) geschaffen werden ($\ell = z$), die durch direkte Rekombination wieder ausheilen. Es sei $\ell_o \ll \ell$; ferner sollen die Zwischengitterteilchen beweglicher sein als die Leerstellen ($\nu_\ell \ll \nu_z$).

Für den stationären Zustand erhält man in diesem Falle

$$\frac{d\ell}{dt} = K - \nu_z \ell \cdot z = 0 \,,$$

$$\frac{dz}{dt} = K - \nu_z \ell \cdot z = 0 \,.$$

Daraus ergibt sich

$$\ell = z = \left(\frac{K}{\nu_z}\right)^{\frac{1}{2}}$$

und

$$D_\ell = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{\left(A\nu \exp\left(\frac{\Delta S_w^z}{k}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \lambda^2 A\nu \exp\left(\frac{\Delta S_w^\ell}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_w^\ell - \frac{1}{2}\Delta H_w^z}{kT}\right) + D_\ell \ ,$$

$$D_z' = K^{\frac{1}{2}} \left(A\nu \exp\left(\frac{\Delta S_w^z}{k}\right)\right)^{\frac{1}{2}} \lambda^2 \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\Delta H_w^z}{kT}\right) + D_z \ .$$

In diesem Falle ist für den angenommenen Zwischengitterplatz-Mechanismus

$$(D' - D) \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\Delta H_w^z}{kT}\right),$$

der ermittelte Diffusionskoeffizient hängt also exponentiell von $\frac{1}{T}$ ab.

Für einen Leerstellenmechanismus ist $(D' - D) \sim \exp\left(-\frac{\Delta H_w^\ell - \frac{1}{2}\Delta H_w^z}{kT}\right)$.

3) Gitterfehlstellen-Vernichtung an festen Senken und durch direkte Rekombination

Nach LOMER (20) hat man für das gleichzeitige Auftreten von Fall 1) und 2) die Gleichungen

$$\frac{d\ell}{dt} = K - K_\ell \ell - \nu_z(\ell + \ell_o)z = 0 \ ,$$

$$\frac{dz}{dt} = K - K_z z - \nu_z(\ell + \ell_o)z = 0 \ .$$

zu lösen. Mit Vereinfachungen erhält man

$$\ell = -\frac{1}{2}(\alpha\lambda^2 + \ell_o) + \frac{1}{2}\left[(\alpha\lambda^2 + \ell_o)^2 + \frac{4K}{\nu_\ell}\right]^{\frac{1}{2}} \ ,$$

$$z = \frac{1}{2\nu_z}\left(-(\alpha\lambda^2\nu_\ell + \nu_\ell\ell_o) + \left[(\alpha\lambda^2\nu_\ell + \nu_\ell\ell_o)^2 + 4K\nu_\ell\right]^{\frac{1}{2}}\right) .$$

Treten die Fälle 1) und 2) gemeinsam auf, so hängt bei nicht zu hohen Temperaturen ($\ell_o \ll \ell$) der strahlungsbedingte Anteil des Diffusionskoeffizienten exponentiell von $\frac{1}{T}$ ab.

3.2 Oberflächenveränderungen durch α-Beschuß

Verschiedene Mechanismen sind denkbar, die zur Deutung einer durch die α-Bestrahlung hervorgerufenen Oberflächenveränderung eines Metalles herangezogen werden können, etwa:

a) Herausschlagen einzelner Oberflächenatome,
b) Thermische Prozesse, wie lokales Schmelzen oder örtliche Verdampfung (in sog. "hot spikes"),
c) Diffusion erzeugter Zwischengitteratome an die Oberfläche,
d) Oberflächendiffusion.

Nach bisher vorliegenden Untersuchungen kann man zunächst die Fälle a) und b) ausschließen; sie scheinen für das Problem keinen wesentlichen Beitrag zu leisten (14).

Durch die α-Bestrahlung werden zu Beginn in oberflächennahen Bereichen zusätzliche Leerstellen und Zwischengitteratome erzeugt. (Die über fokussierende Stöße in größerer Entfernung im Kristall hervorgerufene Fehlstellenerzeugung sei hier außer acht gelassen.) Bei nicht zu niedrigen Temperaturen sind wenigstens die Zwischengitteratome beweglich, und die meisten Fehlordnungsstellen werden durch Rekombination vernichtet. Ein Teil der wandernden Zwischengitteratome wird an anderen Senken, wie inneren und äußeren Oberflächen, festgelegt. Daher ist in der Nähe solcher Senken - hier also der uns interessierenden Oberfläche - eine vermehrte Zahl von Leerstellen zu erwarten, die zu einer erhöhten Diffusion führt.

Als Grund für die Veränderung der Oberfläche kann man die Oberflächenspannung annehmen:
Ein Körper mit einer Oberfläche konvexer Krümmung hat eine größere Helmholtz-Energie A als einer mit ebener oder konkav gekrümmter Begrenzungsfläche. Je kleiner der Krümmungsradius ist, desto größer ist der zusätzliche Energiebetrag. Die Thermodynamik fordert für den Gleichgewichtszustand ein Minimum der Helmholtz-Energie. Daher

werden Vorgänge ablaufen, die dieser Bedingung genügen, in unserem Falle also Rauhigkeiten der Oberfläche einzuebnen suchen.

W.W. MULLINS (21, 22) hat die Einebnung einer Festkörperoberfläche diskutiert unter der Annahme, daß alle Oberflächeneigenschaften unabhängig von der Orientierung sind. Die Transportmechanismen werden für ein Einkomponentensystem behandelt. Als treibende Kraft wird die Oberflächenspannung angenommen.

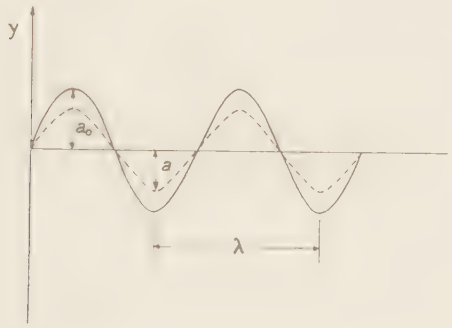


Abb. 1 Modell einer Oberfläche mit sinusförmiger Rauhigkeit

——: Profil mit der Amplitude a_o vor der Bestrahlung,
---: " " " " a nach " " .

Für die Glättung einer Oberfläche mit sinusförmigem Profil (Abb. 1) erhält man die Grundgleichungen

a) für einen Volumendiffusionsprozeß

$$\frac{dy}{dt} = - A \lambda^{-3} y \ ,$$

b) für Oberflächendiffusion

$$\frac{dy}{dt} = - B \lambda^{-4} y ,$$

worin

y = Amplitudenkoordinate,
λ = "Wellenlänge" der Rauhigkeit der Oberflächenstruktur,

$$A = \frac{2\pi D_v \gamma \Omega}{RT} , \quad B = \frac{2\pi D_o \gamma \Omega^2 n_o}{RT} ,$$

D_v = Volumendiffusionskoeffizient,
D_o = Oberflächendiffusionskoeffizient,
γ = Oberflächenspannung,
Ω = Atomvolumen,
n_o = Zahl der Oberflächenatome pro cm^2.

Definiert man den Grad der Einebnung als $E = 1 - y$, dann ergibt sich für

a) Volumendiffusion

$$E = 1 - \exp(-A\lambda^{-3}t) ,$$

b) Oberflächendiffusion

$$E = 1 - \exp(-B\lambda^{-4}t) .$$

Durch einen Vergleich der Größen $A\lambda^{-3}$ und $B\lambda^{-4}$ bei vorgegebenem λ erhält man eine Aussage über den jeweiligen Beitrag der beiden Mechanismen zu dem insgesamt auftretenden Effekt. Mit kleiner werdendem λ nimmt der Anteil der Oberflächendiffusion zu; z.B. für $\lambda = 1000$ Å ist $A\lambda^{-3} \ll B\lambda^{-4}$, d.h. es ist nur die Oberflächendiffusion zu berücksichtigen.

4. Diffusionsmessungen

4.1 Prinzip der Methode

Die Bestimmung der Selbstdiffusion ist eine direkte Methode, Transportvorgänge in Materie zu untersuchen. Die Beeinflussung dieser Größe durch Beschuß mit energiereichen Teilchen wird sich aber nur dann feststellen lassen, wenn die durch die Strahlung hervorgerufene stationäre Fehlstellenkonzentration mit der im thermischen Gleichgewicht vorliegenden vergleichbar ist.
Bei Bestrahlung im Bereich tiefer Temperaturen wird die zusätzliche Konzentration der Fehlordnungsstellen zwar groß sein, eine stark erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit aber wird wegen der geringen Beweglichkeit der Gitterfehler nicht auftreten (10). Für die Messungen wurden daher Temperaturen gewählt, bei denen die Fehlordnungsstellen noch hinreichend beweglich sind.
Diese Bedingungen setzen ein Verfahren voraus, das die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung 10^{-15} bis 10^{-20} $cm^2 sec^{-1}$ gestattet. Die von v. HEVESY und SEITH entwickelte Methode der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus der Absorption von α-Rückstoßstrahlung (23) erfüllt diese Forderungen. Sie ist allerdings auf wenige radioaktive Elemente beschränkt, nämlich solche, die α-Strahler sind und ein radioaktives Folgeprodukt kurzer Halbwertszeit haben. Diese Verhältnisse liegen in praktisch verwendbarer Form beim Bleiisotop $^{212}_{82}Pb$ vor. Die Untersuchungen wurden daher an Blei ausgeführt.

Gemessen wurde nach der Methode der radioaktiven Oberfläche: Man bringt auf die Stirnfläche der zylindrischen, inaktiven Bleiprobe eine sehr dünne Schicht des radioaktiven $^{212}_{82}Pb$ und läßt sie bei bestimmter Temperatur in das Innere dieser Probe eindiffundieren. Aus der zeitlichen Abnahme der Anzahl der Rückstoßatome, die die Oberfläche erreichen, kann man - sofern ihre Reichweite im Diffusionsmedium bekannt ist (siehe Abschnitt 4.4) - den Diffusionskoeffizienten

bestimmen.
Das Indikatorisotop $^{212}_{82}Pb$ erhält man als radioaktives Folgeprodukt der $^{228}_{90}Th$-Zerfallsreihe (Abb. 2).

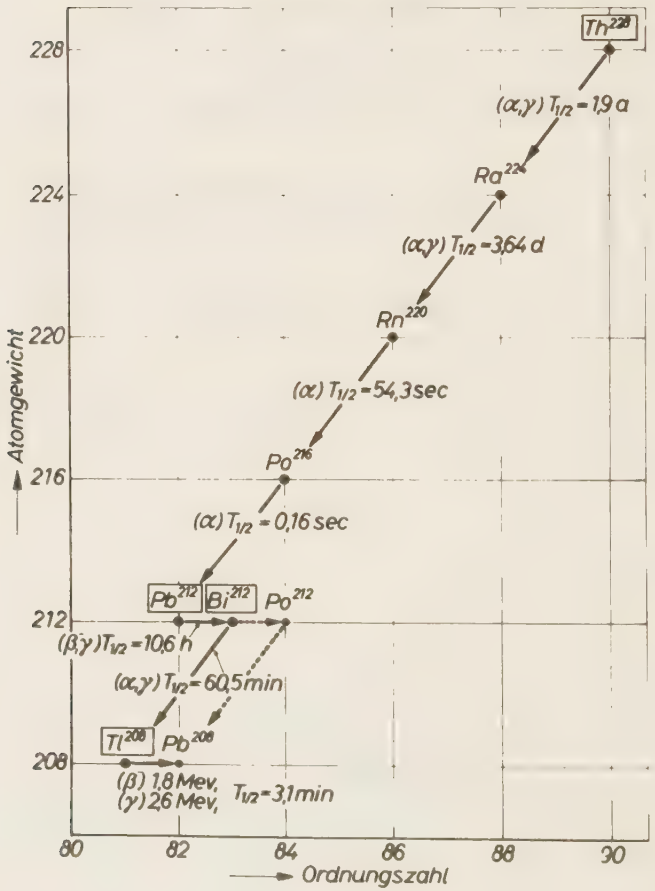


Abb. 2 Zerfallsreihe des $^{228}_{90}Th$

In einem elektrischen Feld sammelt man die positiv geladenen Rückstoßatome $^{216}_{84}Po$ aus dem α-Zerfall des $^{220}_{86}Rn$ auf der Probenoberfläche, und ist damit in der Lage, extrem dünne Schichten zu erhalten.
Aus Abb. 2 ist der weitere radioaktive Zerfall zu ersehen. Die β- und γ-Aktivität der im elektrischen Feld in bestimmter Zeit gesammelten α-Rückstoßatome $^{208}_{81}Tl$ wird als Maß für die $^{212}_{82}Pb$-Konzentrationsverteilung angenommen. Da aber $^{208}_{81}Tl$ nicht unmittelbar ein Rückstoßkern von $^{212}_{82}Pb$ ist, setzt eine derartige Zuordnung eingestelltes radioaktives Gleichgewicht zwischen $^{212}_{82}Pb$ und der Tochtersubstanz $^{212}_{83}Bi$ voraus. Die Halbwertszeit des $^{212}_{83}Bi$ von 60,5 Minuten bestimmt die Wartezeit zur Einstellung dieses Gleichgewichts.
Die gewählte Oberflächenmethode kann benutzt werden, da das aufgebrachte $^{212}_{82}Pb$ trägerfrei ist, und man bei der Lösung der Diffusionsgleichung immer voraussetzen kann, daß die ursprüngliche Dicke der radioaktiven Oberflächenschicht klein gegen die mittlere Eindringtiefe ist.

4.2 Experimente

4.2.1 Herstellung der Diffusionsproben

Die Bestimmung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten nach der Oberflächenmethode setzt eine äußerst saubere und möglichst ebene Probenoberfläche voraus. Eine auch nur dünne Oxidschicht (etwa 15 Å, entsprechend 4 bis 5 Atomlagen) führt zu verfälschten Meßergebnissen. Die Probe befand sich daher von der Herstellung bis zum Ende der Messungen stets im Hochvakuum oder in hochreinem Stickstoff, der noch mit Hilfe des BTS-Katalysators (24) von Sauerstoff gereinigt und über flüssigem Stickstoff getrocknet worden war.

Die Versuchsproben wurden nach drei Verfahren hergestellt. Ausgangsmaterial war stets das von der Firma HEK G.m.b.H., Lübeck gelieferte zonengereinigte Blei (Reinheit 0,999999 nach Analysenangabe):

Methode 1:

Nach dem Verfahren von BRIDGMAN (25, 26, 27) wurden Einkristalle hergestellt. Ein sorgfältig gereinigtes und anschließend ausgedämpftes Rohr aus Jenaer Glas von 7 mm Innendurchmesser war durch Kapillaren in drei Kammern unterteilt. In die mittlere war ein trichterförmiger Einsatz eingeblasen, die untere war zu einer feinen Spitze ausgezogen (Abb. 3). In den oberen Teil wurde mechanisch von Oxid befreites Blei eingebracht. In waagerechter Stellung wurde zunächst von der Spitze ausgehend das Rohr bei etwa 450 °C im Vakuum ausgeheizt, das Blei anschließend bei 340 °C geschmolzen und etwa 2 Stunden entgast. Durch Neigen des Rohres floß die Schmelze durch die Kapillaren und durch den umgekehrten Trichter. Hierdurch sollten Verunreinigungen und Oxidhäute zurückgehalten werden. Der Ofen (Temperatur: 330 °C) wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 $mm \cdot h^{-1}$ hochgezogen. Beim Austreten der Spitze aus dem Ofen bildete sich dort der erste Kristallkeim, der mit dem Hochziehen des Ofens nach oben wuchs, bis das gesamte Blei kristallisiert war. Blei zeigt bei geeigneter Anordnung keine starke Tendenz, polykristallin zu erstarren. Die erhaltenen Bleikristalle waren bis auf wenige Ausnahmen Einkristalle, wie sich durch Anätzen+) einiger Proben zusätzlich zeigen ließ. An der

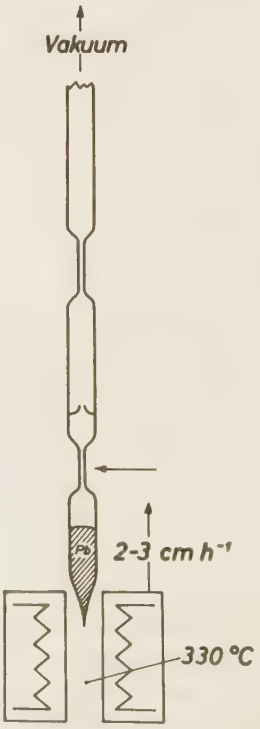


Abb. 3 Ziehteil für Blei-Einkristalle

+) 10 Sekunden in einer Lösung aus Salpetersäure, Eisessig und Glycerin zur Sichtbarmachung von Kleingefüge und Korngrenzen.

darüber befindlichen Kapillare (Pfeil in Abb. 3) wurde das Rohr nun abgeschmolzen und die Kammer mit dem Einkristall abgezogen. Die Kristalloberfläche war jeweils schwach konvex gekrümmt und spiegelglatt.
Für die weiteren Messungen mußten diese abgeschmolzenen Einkristalle in eine Probenhalterung eingebettet werden, die gute thermische und elektrische Verbindung zum Kristall herstellte und eine für die weitere Handhabung spezielle Form aufwies. Hierfür wurde der Einkristall an der Spitze von dem Glasmantel befreit und in eine Stahlhülse mit Woodschem Metall eingegossen (Abb. 4). Ein guter thermischer und elektrischer Kontakt war auf diese Weise hergestellt. Die Stahlhülse konnte über ein Gewinde mit dem Aufzugteil für die Proben verbunden werden. In einer dafür vorgesehenen Bohrung wurde in unmittelbarer Nähe der Probe ein NiCr-Ni-Thermoelement fixiert. Die Drähte des Thermoelements dienten als Probenaufhängung und gleichzeitig als Spannungszuführung. Um das aus dem unteren Teil der Hülse herausragende Glasrohr wurde an der angeritzten Stelle A (siehe Abb. 4) ein Widerstandsdraht gelegt. Hiermit konnte nach dem Evakuieren der Apparatur das Glasrohr an dieser Stelle abgesprengt werden. Die Einkristalloberfläche lag nun - ohne daß sie mit der Luft in Berührung gekommen war - für die weiteren Messungen

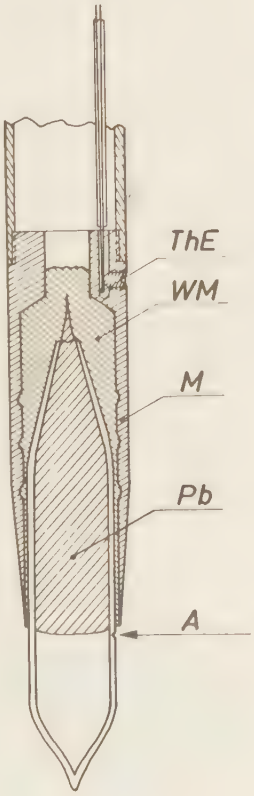


Abb. 4 Halterung für Einkristalle

ThE = Thermoelement,
WM = Vergieß- und Kontaktmasse aus Woodschem Metall,
M = Mantel der Halterung,
Pb = Blei-Einkristall,
A = Absprengstelle.

frei.

Methode 2:

Eine von BIERMANN und HEITKAMP (28) vorgeschlagene Methode, Bleikristalle im Vakuum herzustellen, wurde zunächst angewendet: In einem waagerecht liegenden Pyrexschiffchen, das sich im oberen Teil eines Eisentiegels befand, wurde Blei unter Vakuum geschmolzen und bei 400 °C entgast (Abb. 5). Anschließend wurden Tiegel und Ofen in die senkrechte Lage gedreht, so daß das Blei durch den Kapillaransatz in den unteren Teil des Tiegels floß. Dessen Boden bestand aus einer sehr sorgfältig gereinigten und polierten Platte aus Carbonyleisen. Der Ofen wurde nun wieder mit etwa 20 $mm \cdot h^{-1}$ hochgezogen, wodurch das Blei langsam zu einem Probenkörper erstarrte, der zunächst nur aus wenigen Kristalliten bestand. Da das System Blei-Eisen eine durchgehende Mischungslücke aufweist, sollte das Blei nur sehr wenig an der Bodenplatte des Tiegels haften und nach deren Entfernung mit einem Spezialschraubenzieher (Abb. 6) unter Vakuum einen Abdruck der polierten Eisenplatte darstellen. Dieser Idealfall ließ sich aber nur in wenigen Fällen verwirklichen. Meistens wurden die oberen Schichten des Bleis abgeschert, und man erhielt eine stark

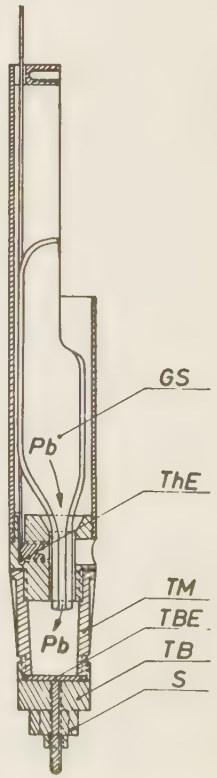


Abb. 5 Apparatur zur Herstellung von Bleikristallen im Eisentiegel

GS = Gießschiffchen aus Pyrex
ThE = Thermoelement
TM = Tiegelmantel aus Eisen
TBE = Tiegelboden aus Carbonyleisen
TB = Tiegelboden
S = Sechskant zum Abschrauben des Tiegelbodens

deformierte, polykristalline Oberfläche. Es wurden mit diesen nicht reproduzierbar herzustellenden Proben nur einige Versuche ausgeführt.

Methode 3:

Ebene Bleioberflächen wurden durch das Abheben von 5 µ starken Schichten eines Bleikristalls von 7 mm Durchmesser mit einem Metallmikrotom erhalten (Abb. 7). Das Mikrotom befand sich in einem eigens dafür gebauten Kasten in einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff. Durch eine Schleuse konnte der verschließbare Teil der Apparatur, der anschließend die Proben aufnahm, eingebracht werden. Der Probenkörper wurde beim Schneiden durch ein Spannfutter gehalten, das auch bei den weiteren Messungen als Halterung diente. Die Schnittfläche war bei Benutzung eines Hartmetallmessers weitgehend riefenfrei, jedoch verformt und polykristallin, wie das Anätzen zeigte (Abb. 8). Zur Beseitigung innerer Spannungen wurden die Probenkörper daher vor der weiteren Verwendung bei 220 °C im Vakuum etwa eine Stunde getempert, wobei auch die Korngröße stark zunahm (Abb. 9).

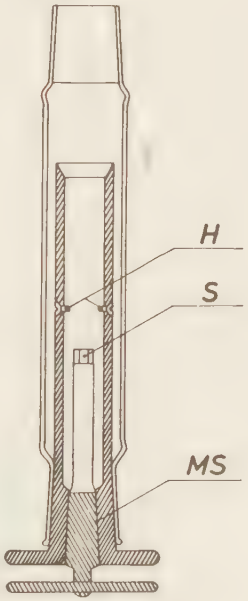


Abb. 6 Spezialschraubenzieher zur Entfernung des Tiegelbodens im Vakuum

H = Halterung des Tiegels,
S = Sechskantschlüssel,
MS = Metallschliff

b. 7 Herstellung ebener Bleioberflächen mit dem Metallmikrotom unter Schutzgas

.. = Mikrotommesser mit Hartmetallschneide
V = Vorschubrichtung
Pb = Bleiprobe
IS, AS = Innen- und Außenteil des Spannfutters

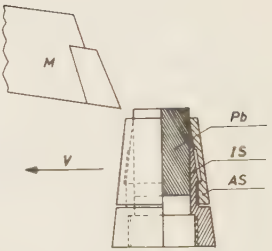
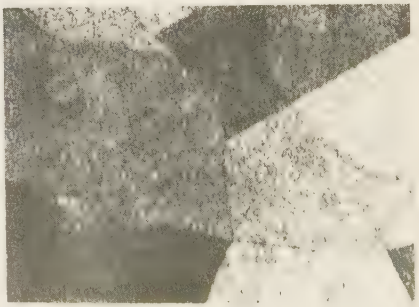


Abb. 8 Geschnittene Probe

10 Sekunden geätzt,
Vergrößerung: 100-fach,
Dunkelfeld

Abb. 9 Geschnittene Probe

Stunden bei 220 °C getempert,
10 Sekunden geätzt,
Vergrößerung: 100-fach,
Dunkelfeld



4.2.2. Aufbringen der radioaktiven Schicht

Der radioaktive Indikator $^{212}_{82}Pb$ wurde als Zerfallsprodukt von $^{228}_{90}Th$ erhalten (Abb. 2). 1 mg Radiumäquivalent $^{228}_{90}Th$ war als Thoriumnitrat auf Quarzwolle in einem, durch Blei abgeschirmten Glasgefäß enthalten (Abb. 10). Die unter Vakuum im Warteraum zwischen der Aufzugsvorrichtung und dem oberen Hahn befindliche Probe wurde nach Auspumpen und mehrmaligem Spülen des Thoriumgefäßes mit gereinigtem Stickstoff in dasselbe hinuntergelassen. Dort bildete sich Radon nach. In einer Stickstoffatmosphäre von 100 Torr lag zwischen Probe und Gefäßboden für 3 Stunden eine Spannung von 2000 Volt. Hierdurch wurden ca. 15 /uC $^{212}_{82}Pb$ auf der Probenoberfläche gesammelt. Die daraus bestimmbare Flächenbelegung ist sehr gering; auf etwa 10^4 inaktive Blei-Oberflächenatome kommt ein $^{212}_{82}Pb$-Atom. Damit ist die Voraussetzung einer "unendlich dünnen Schicht" für die Oberflächenmethode annähernd ideal erfüllt.

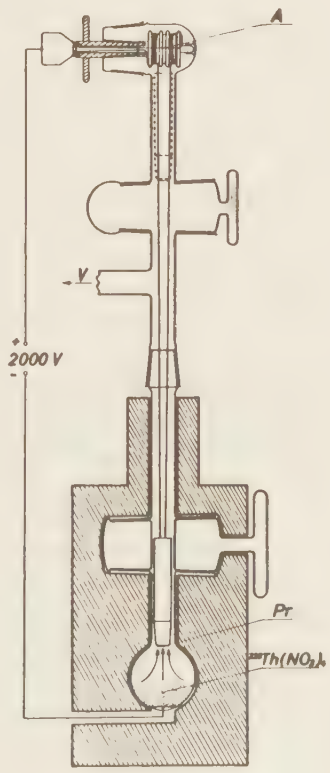


Abb. 10 Vorrichtung zum Aufbringen des $^{212}_{82}Pb$

A = "Aufzug" für die Probe
Pr = Probe

4.2.3 Aktivitätsmessung

Zwischen dem Aufbringen des radioaktiven $^{212}_{82}Pb$ und der Messung der Anfangsaktivität wurde zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts (siehe Abschnitt 4.1, S. 15) 10 Stunden gewartet (d.h. etwa 10 Halbwertszeiten des $^{212}_{83}Bi$, entsprechend 0,1 Prozent mittlere Abweichung vom Gleichgewichtswert). Nach der ersten Diffusionsperiode reichte dann jeweils eine Wartezeit von 3 Stunden aus. Das Gleichgewicht ist in diesem Falle nur durch die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit von Blei und Wismut und durch β-Rückstoß (29) gestört. Die Probe befand sich während dieser Einstellzeiten in Schutzgasatmosphäre (100 Torr Stickstoff) und auf einer Temperatur von 0 °C, damit man während dieser Zeit Diffusionsvorgänge vernachlässigen konnte.

Zur Bestimmung der Rückstoßaktivität wurde die Probe in die besondere Meßanordnung (Abb. 11) heruntergelassen, bis sie sich genau 1 mm über einem Kupferplättchen befand. Eine Blende von 5 mm Innendurchmesser schirmte den Rand der Probe ab. Unter 100 Torr Stickstoff und in einem elektrischen Feld von 300 Volt·mm^{-1} wurden die Rückstoßatome von der Bleioberfläche auf dem Kupferplättchen jeweils 10 Minuten lang gesammelt. Das ergibt eine Gleichgewichtsaktivität von etwa 90 Prozent, da die Halbwertszeit der $^{208}_{81}Tl$-Rückstoßkerne nur 3,1 Minuten (siehe Abb. 2) beträgt. Das Kupferplättchen war über einen Steg mit einem Eisenplättchen verbunden und konnte so, in einer Schiene laufend, mit einem Elektromagneten zu dem in einiger Entfernung angebrachten Endfenster-Geiger-Müller-Zählrohr transportiert werden. Die Apparatur war vor dem Zählrohr mit einem Glimmerfenster von 2,1 mg·cm^{-2} Flächengewicht abgeschlossen, das Zählrohrfenster selbst hatte ein Flächengewicht von 1,9 mg·cm^{-2} (d.h. die β-Strahlung von 1,8 MeV aus dem Zerfall der $^{208}_{81}Tl$-Rückstoßatome ließ sich fast ohne Schwächung messen). Die "Fahrzeit" des Kupferplättchens - Ende des Sammelns an der Probe bis zum Beginn der Zählung am GMZ - konnte mit jeweils genau 10 Sekunden

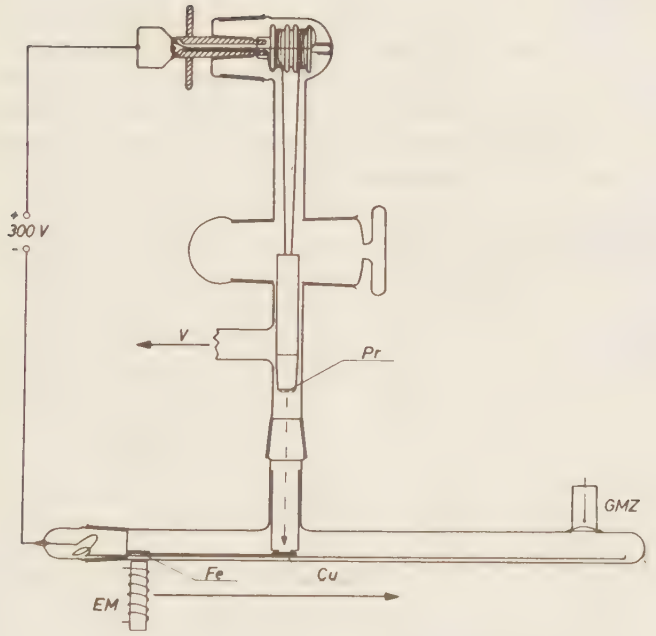


Abb. 11 Anordnung zur Messung der Rückstoßaktivität

V = Vakuumanschluß, Pr = Bleiprobe, Fe = Eisenplättchen, Cu = Kupferplättchen, EM = Elektromagnet, GMZ = Geiger-Müller-Zählrohr

sehr kurz gehalten werden, wie es die geringe Halbwertszeit des $^{208}_{81}Tl$ erforderte. Die Zählzeit betrug jedesmal 240 Sekunden. Die Aktivität wurde immer dreimal bestimmt. Die Anfangsaktivität lag zwischen $1{,}2 \cdot 10^5$ und $1{,}5 \cdot 10^5$ Impulse (240 Sekunden)$^{-1}$.

4.2.4 Diffusion

Für den Diffusionsvorgang wurde ein spezieller Teil an den "Aufzug" angesetzt (Abb. 12). Die Temperatur im Thermostatenmantel dieses Glasgefäßes konnte durch einen Umlaufthermostaten bis auf $\pm$ 0,2 °C konstant gehalten werden. In dem Sitz des Kegelschliffes S befand sich der Metallzwischenschliff MS, der eine dreifache Funktion besaß:

a) Er vermittelte einen guten Wärmeübergang vom Thermostatenmantel zu der in die konische Innenbohrung einsenkbaren Probe.
b) Er schloß den untersten Teil gegen die übrige Apparatur ($< 10^{-6}$ Torr) ab. Dieser untere Teil konnte nun entweder mit einer Ionen-Getter-Pumpe oder nur durch eine mit flüssi-

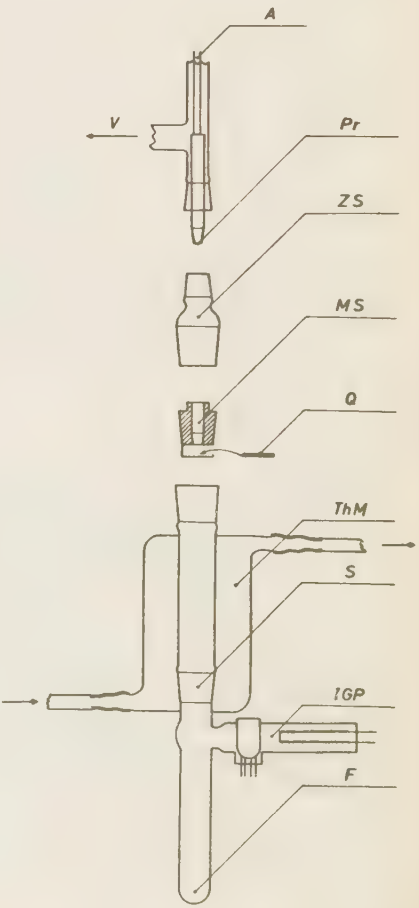


Abb. 12 Versuchsanordnung zur Diffusion

V = Evakuierung
A = Aufzug für die Probe an den Thermoelementdrähten
ZS = Zwischenschliff
MS = Metallschliff zur Aufnahme der Probe mit Halterung für die α-Quelle
Q = Quelle
ThM = Thermostatenmantel
S = Glasschliff für MS
IGP = Ionen-Getter-Pumpe
F = Falle, gekühlt mit flüss. Stickstoff bzw. flüss. Wasserstoff

gem Wasserstoff gekühlte Sorptionsfalle bis auf $< 10^{-8}$ Torr evakuiert werden (gemessen mit einem Leybold-Ionisationsmanometer, Typ IM II).
c) Er gestattete es, bei Diffusionsexperimenten unter Bestrahlung die α-Quelle in definiertem Abstand von der Probenoberfläche anzubringen. Die Temperatur der Probe konnte mit einem NiCr-Ni-Thermoelement gemessen werden, das unmittelbar an dem untersuchten Kristall in der Probenhalterung befestigt war. Der Versuchskörper nahm die vorgegebene Diffusionstemperatur wegen des guten Wärmekontaktes innerhalb von etwa 5 Minuten an, also in etwa einem Hundertstel der Gesamtdiffusionszeit. Korrekturen für das Anlaufen des Diffusionsvorganges mit langsam steigender Temperatur wurden daher vernachlässigt.

4.2.5 Bestrahlung

Die verwendete Oberflächenmethode und die benutzte Versuchsanordnung gestatteten es, die Diffusion mit und ohne Bestrahlung an derselben Probe zu messen. Zunächst wurde der Diffusionskoeffizient für eine Periode ohne Bestrahlung bestimmt und dann der gleiche Vorgang unter Bestrahlung wiederholt. Anschließend erfolgte in einer dritten Messung erneut die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ohne Bestrahlung. Dadurch sollten etwaige, durch die Strahlung hervorgerufene irreversible Veränderungen festgestellt werden, die sich z.B. als bleibende Diffusionshemmung bemerkbar machen könnten.
Die Proben wurden jeweils im Vakuum von $< 10^{-8}$ Torr bestrahlt (siehe Abschnitt 4.2.4), nachdem die Apparatur (Abb. 12) vorher unter Vakuum zur Entfernung der adsorbierten Gase und besonders des Wassers ausgeheizt worden war. Zum Belüften wurde stets gereinigter Stickstoff verwendet. Bei früheren Messungen (30) aufgetretene Oxidation der Probenoberflächen konnte nicht beobachtet werden. Zur Bestrahlung diente eine α-Quelle von 5 Curie $^{210}_{84}Po$. (Lieferfirma: The Radiochemical Centre, Amersham, England.)

Diese Quelle war zur Vermeidung einer Verunreinigung des Versuchsraumes mit einer Aluminium-Folie abgedeckt (Abb. 13). (Die Verwendung von Glimmer erwies sich wegen seiner geringen Beständigkeit gegen die Strahlung als nicht vorteilhaft.) Die Bestrahlungsdichte an der Oberfläche der Diffusionsproben betrug bei der gewählten Versuchsanordnung etwa $3 \cdot 10^{10}$ $\alpha \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$. Dieser Teilchenfluß erzeugt etwa die gleiche Fehlordnungsstellenkonzentration in der beobachtbaren oberflächennahen Zone wie sie sich bei Bestrahlung im Reaktor mit einer Neutronenflußdichte von 10^{13} $n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ ergeben würde (11). Bei Verwendung einer α-Quelle werden die Proben jedoch nicht aktiviert, und die Temperatur läßt sich viel einfacher vorgeben.

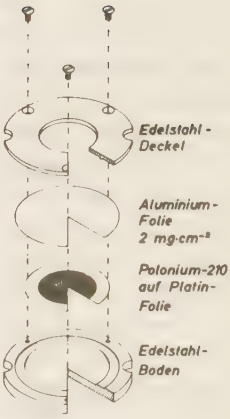


Abb. 13 Die α-Quelle

4.3 Auswertung

Als Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

lautet die zeitliche Konzentrationsabhängigkeit der Indikatoratome für die gewählte Diffusionsanordnung (einseitig "unendlicher" Zylinder mit der sehr dünnen radioaktiven Schicht bei x = 0)

$$c(x,t) = \frac{m}{\sqrt{\pi\, Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\, Dt}\right).$$

m = Belegungsdichte, d.i. Zahl der markierten Atome pro Flächeneinheit,

D = konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient.

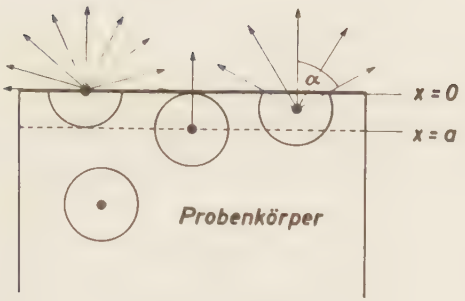


Abb. 14 Beitrag zur Rückstoßaktivität in Abhängigkeit vom Ort der zerfallenden Atome

a = Reichweite der Rückstoßatome im Probenmaterial

Die α-Teilchen werden in alle Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgesandt. Von den innerhalb der Reichweite a stattfindenden Zerfällen kommt nur ein Bruchteil der Rückstoßatome nach außen, der sich wie die Oberfläche der Kugelhaube mit dem Radius der Reichweite zu der Gesamtkugeloberfläche mit dem gleichen Radius verhält (Abb. 14). Alle Rückstoßatome zwischen x = 0 und x = a, die den Probenkörper noch verlassen können, gehen mit gleichem Gewicht in die Messung ein, weil sie alle durch das starke elektrische Feld zwischen Probe und Sammelelektrode auf dieser niedergeschlagen werden (31):

$$\frac{A}{A_o} = \int_0^a \frac{m}{\sqrt{\pi\, Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\,Dt}\right) dx \quad .$$

A = Rückstoßaktivität zur Zeit t

A_o = Anfangsaktivität zur Zeit t = 0.

Die Lösung lautet

$$\frac{A}{A_o} = \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{Dt}}\right) ,$$

mit der Gaussschen Fehlerfunktion

$$\Phi\left(\xi\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp\,(-u^2)\,du\ ,$$

vorausgesetzt, daß nur Teilchen gemessen werden, die senkrecht aus der Oberfläche austreten. In Wirklichkeit mißt man alle Rückstoßteilchen, für die die Bedingung erfüllt ist

$$\frac{x}{a} \geq \cos\alpha\ ,$$

wobei α der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des Rückstoßatoms und der Normalen auf der Oberfläche ist (Abb. 14). Damit ergibt sich

$$\frac{A}{A_o} = \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{Dt}}\right) - \frac{2\sqrt{Dt}}{a\sqrt{\pi}}\left[1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4\,Dt}\right)\right]\ .$$

Zur Auswertung der Diffusionskoeffizienten ist es zweckmäßig, $\frac{A}{A_o}$ als Funktion von $\frac{a}{2\sqrt{Dt}}$ graphisch darzustellen (Abb. 15).

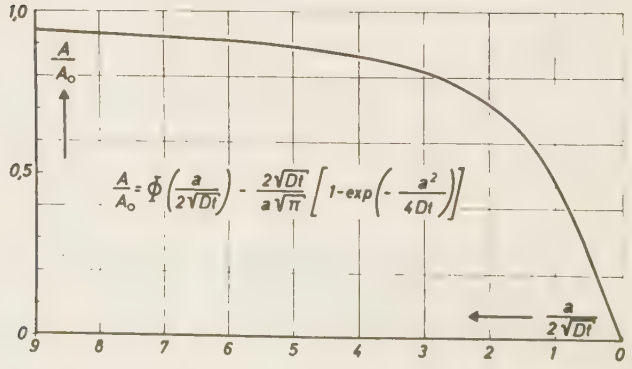


Abb. 15 Graphische Darstellung zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D aus der Änderung der relativen Aktivität $\frac{A}{A_o}$ bei der Rückstoßmethode

Ändert sich nach einer Zeit $t = t_1$ der Diffusionskoeffizient D_1 auf einen Wert D_2, dann ist die Konzentrationsverteilung zur Zeit $t = t_1 + t_2$ (32)

$$c(x,t) = \frac{m}{\sqrt{\pi(D_1 t_1 + D_2 t_2)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4(D_1 t_1 + D_2 t_2)}\right) ,$$

und man erhält als relative Aktivität

$$\frac{A}{A_0} = \Phi \frac{a}{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}} - \frac{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}}{a\sqrt{\pi}} \left[1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4(D_1 t_1 + D_2 t_2)}\right)\right] .$$

4.4 Ergebnisse

Die Selbstdiffusion in metallischem Blei ist nach verschiedenen Methoden (33, 34, 35) gemessen worden (36, 37, 38, 39, 40, 41, 28, 34, 35). Diese Werte sind in Abb. 16 zusammengefaßt.

Die genauesten Messungen der Diffusionskoeffizienten dürften in den Arbeiten von OKKERSE (39), NACHTRIEB und HANDLER (40) sowie HUDSON (41) vorliegen. Diese Autoren benutzten die sehr zuverlässige Schichtenmethode, und ihre Ergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. v. HEVESY und Mitarbeiter (36, 37, 38) verfolgten die Diffusion oberhalb von 170 °C mit Hilfe der α-Absorption, unterhalb dieser Temperatur mit der Rückstoßmethode, die auch BIERMANN und HEITKAMP (28) verwendeten.

Die in dieser Arbeit bestimmten Diffusionskoeffizienten wurden aus dem gemessenen Aktivitätsverhältnis der Rückstoßatome vor und nach der Diffusion nach der im vorhergehenden Abschnitt 4.3 angegebenen Methode berechnet. Für die Reichweite der $^{208}_{81}Tl$-Rückstoßkerne in Blei wurde der Wert von 0,047 /u angenommen (38). Dieser Wert ist aus Messungen der Reichweite in Luft über das Dichteverhältnis für Blei berechnet worden und ist in seiner absoluten Größe ziemlich ungenau. Zuverlässigere Werte für die Reichweite von $^{208}_{81}Tl$ in Blei liegen bis jetzt noch nicht vor. Die in dieser Arbeit bestimmten Diffusionskoeffizienten

schließen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend an die nach der Schichtenmethode gewonnenen Werte an.

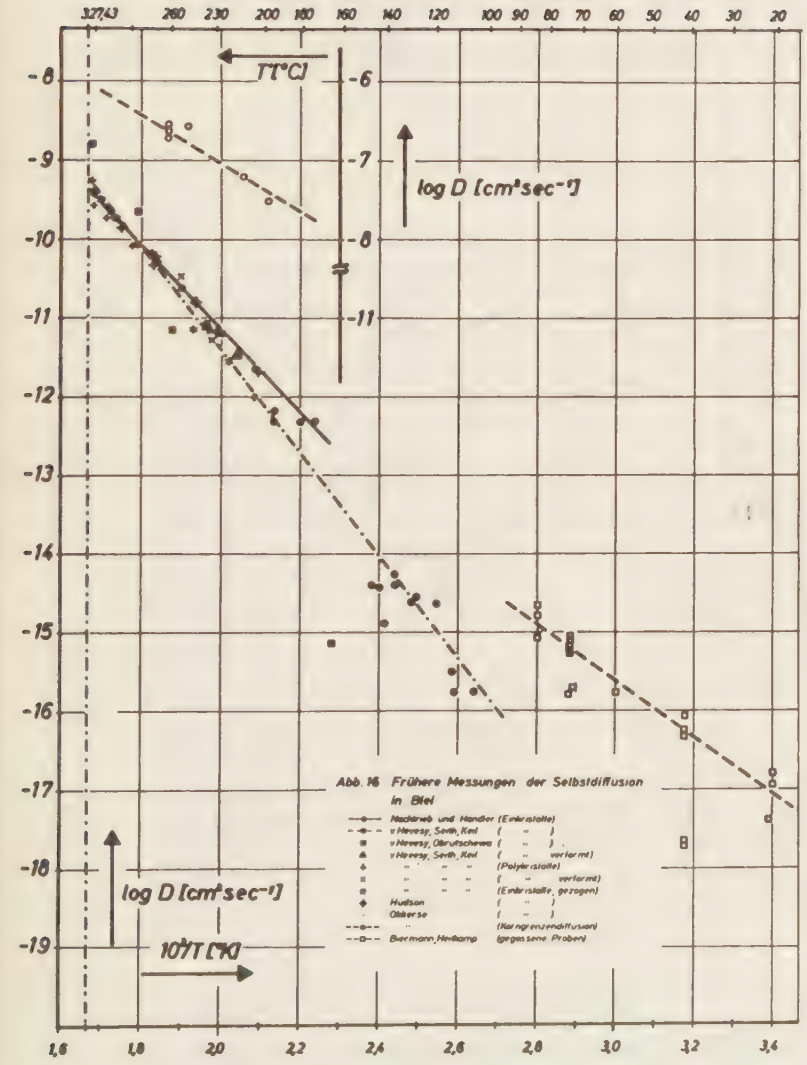
Alle ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in der Tabelle (Anhang 7.1) zusammengestellt.
Bei der Auswertung wurden die notwendigen Korrekturen der gemessenen Aktivitäten für die Halbwertszeit des $^{212}_{82}Pb$ und die Totzeit der Zählanordnung berücksichtigt (Anhang 7.2). Die Angabe des gemittelten Diffusionskoeffizienten bezieht sich auf die nach der jeweiligen Diffusion gemessenen größten und kleinsten Werte. Diese sind in den vorhergehenden Spalten der Tabelle gesondert aufgeführt.

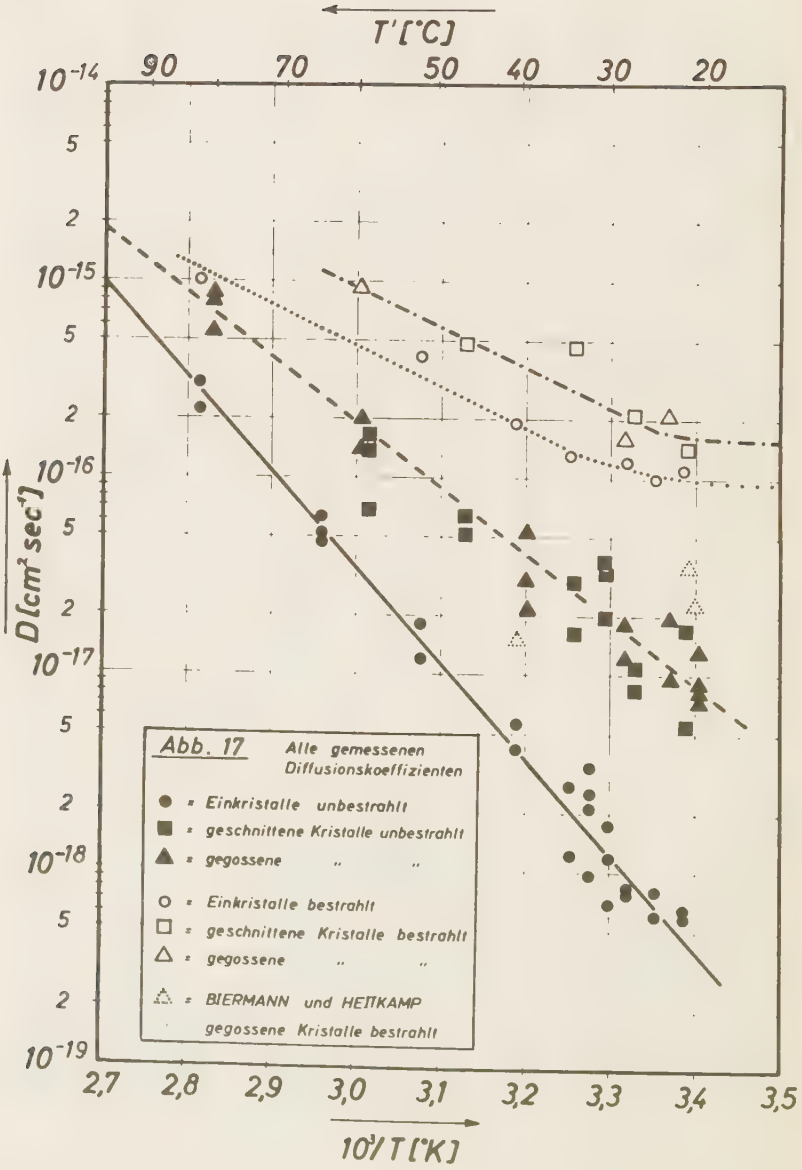
In Abb. 17 sind alle gemessenen Diffusionskoeffizienten in der Form $\log D$ gegen $1/T$ eingetragen. Die verschiedenen Symbole entsprechen den einzelnen Probenarten (siehe Abschn. 4.2.1). Die Zuordnung ist aus der Bildunterschrift ersichtlich. Damit die Übersicht nicht gestört wird, wurde in der Darstellung auf die übliche Kennzeichnung der mittleren Abweichung durch senkrechte Striche verzichtet. Die Meßpunkte sind nach ihrer Zusammengehörigkeit durch Geraden angenähert, die die Abhängigkeit des jeweiligen Selbstdiffusionskoeffizienten von der Temperatur angeben.

Abb. 18 faßt alle Selbstdiffusionsmessungen in Blei vergleichend zusammen.

4.5 Diskussion

Mit dem verwendeten Verfahren, die Diffusion durch die Absorption von α-Rückstoßstrahlung zu verfolgen, konnten in Bleiproben, die nach verschiedenen Methoden hergestellt waren, Diffusionskoeffizienten bis zur Größenordnung 10^{-19} $cm^2 \cdot sec^{-1}$ gemessen werden. Im Bereich niedriger Temperaturen (Zimmertemperatur) streuen die Werte ziemlich stark. Die untere Grenze dieses Verfahrens dürfte bei etwa $10^{-20} cm^2 \cdot sec^{-1}$ liegen.


327,43
260
230
200
180
160
140
120
100
90
80
70
60
50
40
30
20
T[°C]
log D [cm²sec⁻¹]
-8
-9
-10
-11
-12
-13
-14
-15
-16
-17
-18
-19
-6
-7
-8
-11
log D [cm²sec⁻¹]
10⁴/T [°K]
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
2,6
2,8
3,0
3,2
3,4
Abb. 16 Frühere Messungen der Selbstdiffusion in Blei
Nachareb und Handler (Einkristalle)
v. Hevesy, Seith, Keil (" ")
v. Hevesy, Oberursche (" ")
v. Hevesy, Seith, Keil (" " verformt)
" " " (Polykristalle)
" " " (" " verformt)
" " " (Einkristalle, gezogen)
Hudson (" ")
Okkerse (" ")
" (Korngrenzendiffusion)
Buermann, Herdamp (gegossene Proben)


T'[°C]
90
70
50
40
30
20
10^{-14}
5
2
10^{-15}
5
2
10^{-16}
5
2
10^{-17}
5
2
10^{-18}
5
2
10^{-19}
D [cm² sec⁻¹]
2,7
2,8
2,9
3,0
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
10³/ T [°K]
Abb. 17 Alle gemessenen Diffusionskoeffizienten
● = Einkristalle unbestrahlt
■ = geschnittene Kristalle unbestrahlt
▲ = gegossene „ „
○ = Einkristalle bestrahlt
□ = geschnittene Kristalle bestrahlt
△ = gegossene „ „
△ = BIERMANN und HEITKAMP gegossene Kristalle bestrahlt

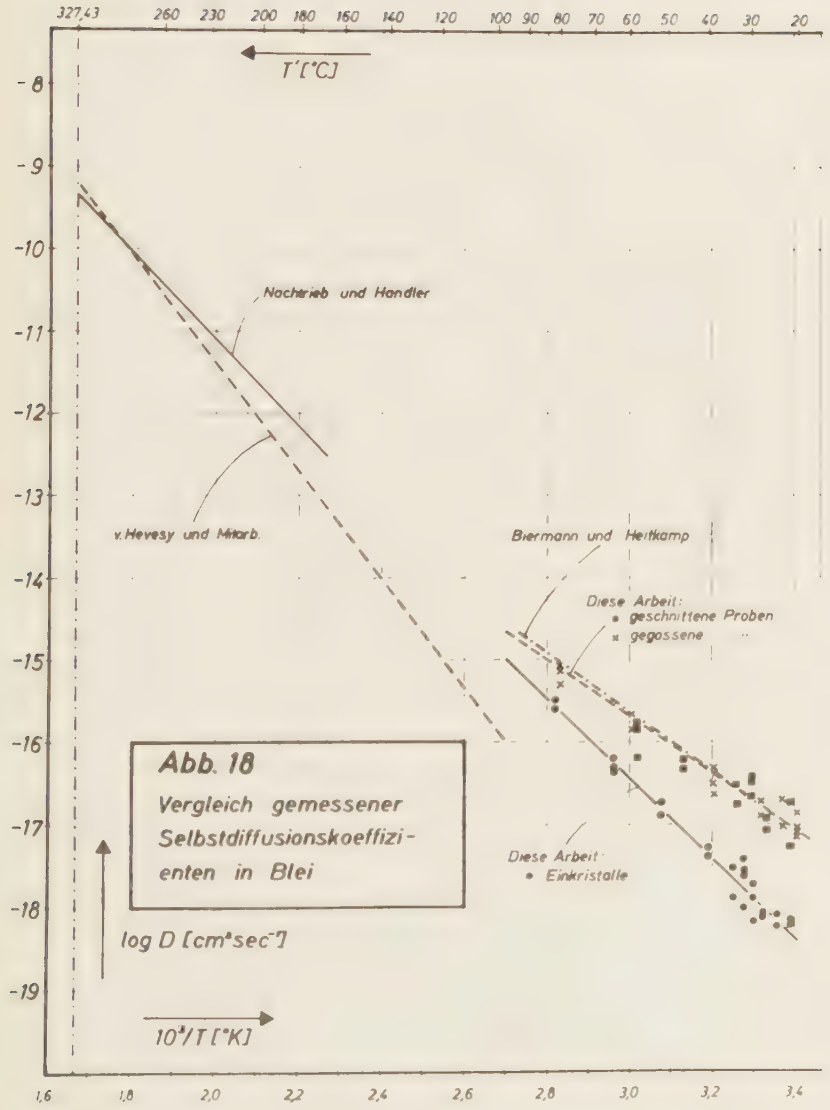


Abb. 18

Vergleich gemessener Selbstdiffusionskoeffizienten in Blei

Die Selbstdiffusionskoeffizienten für die nicht bestrahlten Einkristalle lassen sich innerhalb der Schwankungen durch eine Gerade wiedergeben, die durch die Gleichung

$$D_{Einkrist.} = 1{,}1 \cdot 10^{2} \exp\left(-\frac{22100}{RT}\right) \quad cm^2 \cdot sec^{-1}$$

beschrieben werden kann. Die Dimension der im Zähler des Exponenten angegebene Größe (sog. scheinbare Aktivierungsenergie) ist $cal \cdot Mol^{-1}$. Diese Messungen schließen an frühere Ergebnisse mit befriedigender Genauigkeit an. Die Extrapolation der Diffusionskoeffizienten über mehrere Zehnerpotenzen erscheint jedoch unzulässig, da die Messungen dieser Arbeit sich auf oberflächennahe Bereiche beziehen.
Man kann annehmen, daß die Fehlstellenkonzentration in der Nähe der Oberfläche von der im Kristallinneren abweicht. Daher wird man bei hohen Temperaturen - verbunden mit großen Eindringtiefen - andere Diffusionskoeffizienten erwarten als für niedrige Temperaturen, bei denen die Diffusion nur in einem oberflächennahen Gebiet stattfindet. Die geringere "scheinbare Aktivierungsenergie" und der unterschiedliche Vorfaktor gegenüber den Messungen von NACHTRIEB und HANDLER (40) können auf diesen Sachverhalt zurückgeführt werden.

Von den Messungen an Einkristallen unterscheiden sich deutlich die Ergebnisse für gegossene und geschnittene Proben. Durch die Art der Herstellung war dieses Material polykristallin (siehe Abb. 8 und 9). Der zu erwartende höhere Diffusionskoeffizient für die bei niedrigen Temperaturen bemerkbare Korngrenzendiffusion wurde beobachtet und ist in Abb. 17 und Abb. 18 deutlich zu sehen. Auch hier wurden die Einzelergebnisse durch eine Gerade in der $\log D - \frac{1}{T}$ -Darstellung angenähert, die sich in der Form

$$D_{Polykrist.} = 2{,}2 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{15100}{RT}\right) \quad cm^2 \cdot sec^{-1}$$

angeben läßt. Die berechnete scheinbare Aktivierungsenergie von 15100 cal·Mol^{-1} kommt dem bei höheren Temperaturen bestimmten Wert für die Korngrenzendiffusion in polykristallinen Blei-Proben von OKKERSE (39) recht nahe. Aus Abb. 18 ist zu ersehen, daß die von BIERMANN und HEITKAMP (28) angegebenen Selbstdiffusionskoeffizienten für gegossene Blei-Proben anscheinend eine Korngrenzendiffusion beschreiben. Ihre Werte stimmen mit denen dieser Arbeit innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Mit der benutzten Oberflächenmethode konnte die Diffusion ohne und mit Bestrahlung an derselben Probe verfolgt werden. Während der Diffusionsperiode unter α-Teilchen-Beschuß hatte der Diffusionskoeffizient stets einen größeren Wert als wenn nicht bestrahlt wurde. Bei den niedrigsten Versuchstemperaturen war die Diffusion etwa um den Faktor 10^2 schneller. Dieser Effekt hinterließ keine bleibenden Veränderungen;denn in dem stets anschließenden Diffusionsabschnitt ohne Bestrahlung stellten sich die Ausgangsverhältnisse wieder ein. Eine Diffusionshemmung (30) trat bei einwandfreiem Versuchsablauf nicht in Erscheinung. Die erhaltenen Meßwerte lassen sich in der üblichen Darstellung am besten durch den angegebenen Kurvenverlauf beschreiben. Bei Einkristallen unter Bestrahlung liegt bis zu etwa 40 °C eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Diffusionskoeffizienten von der reziproken absoluten Temperatur vor. Nach einem Übergangsbereich scheint das Gebiet eines temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten zu beginnen. Die in Abschnitt 3.1 diskutierten Fälle können zur Erklärung dieses Effektes herangezogen werden: Danach würde bis zu 40 °C ein bemerkbarer Anteil der Fehlstellenvernichtung auf direkte Rekombination zurückzuführen sein, während in dem folgenden Temperaturbereich die Festlegung der Gitterfehlstellen an Senken allein ausschlaggebend wäre. Dem linearen Teil der Kurve läßt sich formal eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 7000 cal·Mol^{-1} zuordnen.

Für die polykristallinen Proben ergibt die Bestrahlung einen nicht so großen Effekt. Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten beträgt hier maximal etwa eine Zehnerpotenz. Die nicht so dicht liegenden Meßpunkte erlauben keine hinreichend genaue Festlegung der Näherungskurve.

5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Im Verlaufe der Untersuchungen über den Einfluß von α-Strahlung auf die Selbstdiffusion in Blei wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen zur Festlegung der "Güte" der Oberflächen gezogener Blei-Einkristalle gemacht. In Vergleichsaufnahmen wurden dabei Veränderungen der Oberflächen bei Beschuß mit α-Strahlen beobachtet.

5.1 Elektronenmikroskopie von Metalloberflächen

Für die elektronenmikroskopische Beobachtung von Metalloberflächen verwendet man meist die Druchstrahltechnik. Voraussetzung dafür ist, daß man von dem Objekt durchstrahlbare Proben herstellen kann. Außer in einigen Spezialfällen (z.B. elektrolytisches Abtragen des Probenkörpers von der Rückseite her bis auf einen äußerst dünnen Metallfilm) muß man auf Abdruckverfahren zurückgreifen (42, 43). Von der Oberfläche wird eine dünne Matrize angefertigt. Sie trägt die Struktur des Originals und kann von den Elektronen im Mikroskop durchdrungen werden. Eine wesentliche Forderung ist eine geringe Eigenstruktur sowie ein gutes Streuvermögen der Matrizen. Die einwandfreie Ablösung der Abdrücke vom Objekt, ohne Bildung sogenannter Artefakte, stellt eine weitere Schwierigkeit dar.

5.2 Herstellung der Abdrücke

Untersucht wurden die nach dem Verfahren von BRIDGMAN hergestellten Blei-Einkristalle (siehe Abschn. 4.2.1) in unbestrahltem oder bestrahltem Zustande.

Zur Abbildung wurden mehrere Abdruckverfahren ausprobiert:

a) Die direkte Verwendung von Kollodium-Matrizen erwies sich hauptsächlich wegen des geringen Streuvermögens und der Instabilität der Folien im Strahl des Elektronenmikroskops als ungünstig.

b) Zweistufige Abdrücke wurden mit dem meist angewandten, schnellhärtenden Zweikomponenten-Kunststoff "Technovit" gemacht. Die von den Oberflächen abgenommenen Matrizen erhielten eine Beschattung mit einer Platin-Iridium-Legierung und eine aufgedampfte Kohleschicht. Nach dem Weglösen des Kunststoffs konnte der Kohlefilm im Elektronenmikroskop untersucht werden. Als störend erwies sich bei diesem Verfahren die anscheinend bemerkbare Eigenstruktur des Kunststoffabdruckes sowie die häufige Blasenbildung. Bei zweistufigen Abdrücken besteht außerdem die erhöhte Gefahr, daß Strukturen vorgetäuscht werden, die erst im Laufe der Anfertigung der Matrize entstehen. Eindeutige Ergebnisse ließen sich damit nicht erhalten.

c) Zur Herstellung einstufiger Kohleabdrücke wurden die Blei-Einkristalle daher sofort in die Bedampfungsapparatur gebracht. In einem Vakuum von $< 2 \cdot 10^{-5}$ Torr wurden die Oberflächen zunächst zur Steigerung des Bildkontrastes mit Platin unter einem Winkel von 20 ^{o} beschattet und anschließend mit Kohle unter 90 ^{o} bedampft. In mehreren Versuchen ermittelten wir die günstigsten Bedingungen, die die besten Matrizen ergaben. Nach dem Unterteilen des Kohlenstoffilms direkt auf der Bleioberfläche mit einer Rasierklinge in etwa 3 mm^2 große Stückchen wurde das Blei mit achtprozentiger Salpetersäure bei etwa 20 ^{o}C weggelöst; Kohlenstoff und Platin wurden dabei noch nicht angegriffen. Bei unbestrahlten Kristallen erforderte dieser Ablösevorgang fast die doppelte Zeit (1 bis 2 Stunden) wie bei bestrahlten Proben. Mit Kupfernetzchen, wie sie als Objektträger im Elektronenmikroskop Verwendung finden, wurden die sorgfältig gewässerten Abdrücke aufgefischt. Die Oberflächenspannung zog die Filme eben auf die Netze.

Der Blei-Einkristall wurde bei diesem Verfahren zwar zerstört, eine Weiterverwendung für unsere Versuche war aber ohnenin nicht mehr möglich, weil er mit Luft und Wasser in Berührung gekommen und damit von einer störenden Oxidschicht bedeckt war.

5.3 Aufnahmetechnik

Zur Untersuchung der Abdrücke im Transmissionsverfahren stand ein Elektronenmikroskop Typ Elmiskop I der Firma Siemens zur Verfügung. Gearbeitet wurde mit Zugspannungen von 60 bzw. 80 kV. Die Vergrößerung betrug 20 000 oder 40 000 . Mit Hilfe des Fluoreszenz-Beobachtungsschirmes wurde ein geeigneter Ausschnitt des Abdruckes aufgesucht und davon eine photographische Aufnahme gemacht. Eine optische Nachvergrößerung erwies sich in manchen Fällen als vorteilhaft, wenn charakteristische Strukturen besonders hervorgehoben werden sollten.

5.4 Ergebnisse

Die Abb. 19 - 22 zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen unbestrahlter Blei-Einkristalloberflächen. Beim Betrachten auf dem Leuchtschirm des Elektronenmikroskops und aus den Aufnahmen ließ sich feststellen, daß nur etwa 3 bis 4 Oberflächentypen grundsätzlich verschiedenen Aussehens auftraten, wovon der in den Abb. 19 und Abb. 20 gezeigte mit etwa 70 Prozent am weitaus häufigsten war.
Die Aufnahmen der bestrahlten Proben sind in den Abb. 23 - 25 zusammengestellt. Die Dauer der Bestrahlung und die sich daraus ergebenden Gesamtdosen sind in den Legenden für den jeweiligen Kristall angegeben.
Die Bestrahlung erfolgte stets bei Zimmertemperatur ($\approx 22\,^{\circ}C$) und in der gleichen Apparatur mit derselben α-Quelle, wie es in Abschnitt 4.2.5 beschrieben ist.

Es ist zu betonen, daß jede Abbildung einem anderen Blei-Einkristall zuzuordnen ist!

Abb. 19
Unbestrahlte Oberfläche
eines Blei-Einkristalls

Abb. 20
Unbestrahlte Oberfläche
eines Blei-Einkristalls

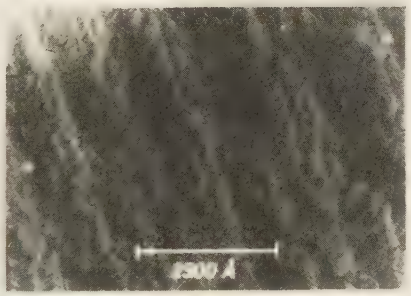


Abb. 21
Unbestrahlte Oberfläche
eines Blei-Einkristalls

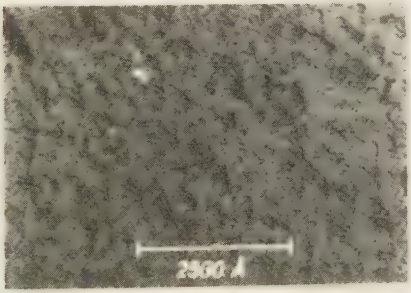


Abb. 22
Unbestrahlte Oberfläche
eines Blei-Einkristalls

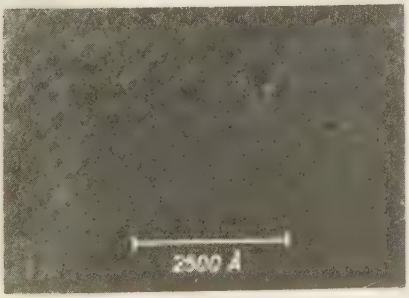


Abb. 23
Oberfläche eines bestrahlten Blei-Einkristalls
Bestrahlungszeit: 116 Std.
Flußdichte: $2{,}5 \cdot 10^{10} \alpha \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$
Gesamtdosis: $1 \cdot 10^{16} \alpha \cdot cm^{-2}$

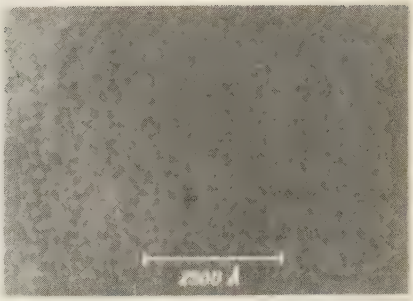


Abb. 24
Oberfläche eines bestrahlten Blei-Einkristalls
Bestrahlungszeit: 2 Std.
Flußdichte: $2{,}5 \cdot 10^{10} \alpha \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$
Gesamtdosis: $2 \cdot 10^{14} \alpha \cdot cm^{-2}$

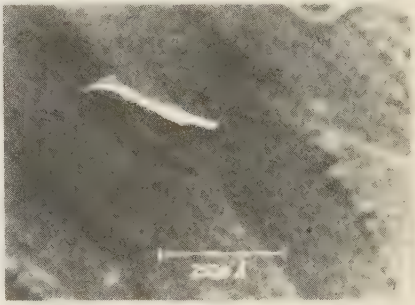
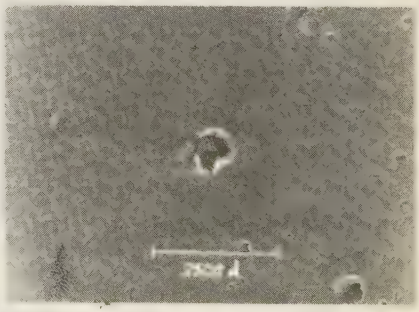


Abb. 25
Oberfläche eines bestrahlten Blei-Einkristalls
(Loch im Kohle-Film)
Bestrahlungszeit: 54 Std.
Flußdichte: $2{,}5 \cdot 10^{10} \alpha \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$
Gesamtdosis: $5 \cdot 10^{15} \alpha \cdot cm^{-2}$



5.5 Diskussion

Aus den Aufnahmen der unbestrahlten Blei-Einkristalle (Abb. 19 - 22) ist zu ersehen, daß die Oberflächen schon sehr glatt sind.
Neben vielen kleinen, scharfen Unebenheiten, die regellos verstreut sind, ist in den ersten beiden Bildern eine periodische Struktur einer mittleren "Wellenlänge" von etwa 500 Å zu erkennen, d.h. auf 1 cm^2 der Oberfläche sind im Mittel $2 \cdot 10^5$ Furchen vorhanden. Die Höhendifferenzen der kleinen Rauhigkeiten betragen schätzungsweise 40 bis 60 Å, die Amplitude der periodischen Struktur etwa 200 bis 250 Å. Der Verdacht, daß eine derartige Periodizität an der Oberfläche des Kristalls durch einen quer zur Ziehrichtung verlaufenden Temperaturgradienten hervorgerufen worden wäre, erscheint nicht berechtigt. In Arbeiten über Formen des Kristallwachstums von Metallen (44, 45) konnte theoretisch und experimentell nachgewiesen werden, daß sich während des Wachsens die Oberfläche des Kristalls in Stufen ausbildet, die aus dichtestgepackten Kristallebenen (beim kubisch-flächenzentrierten Typ sind es $\{111\}$-Ebenen) bestehen. In kubisch-flächenzentrierten Metallen ist die Stufenfläche meist mit $\{111\}$ oder $\{100\}$ zu indizieren. Die Stufenhöhe für Bleikristalle, die aus der Schmelze gezogen wurden, ändert sich mit den Wachstumsbedingungen und war minimal 50 bis 100 Å. Aus den spontanen Wachstumsformen von Blei-Haarkristallen (Whiskers) weiß man, daß sie am weitaus häufigsten in der $[100]$-Kristallrichtung des kubisch-flächenzentrierten Gitters wachsen (46). Eine direkte Klärung des vorliegenden Sachverhaltes dürfte sich aus Röntgen-Rückstrahlaufnahmen ergeben.

Der Vergleich der bestrahlten (Abb. 23 - 25) mit den unbestrahlten Bleioberflächen läßt sofort die starke Einebnung der Rauhigkeiten erkennen. Man könnte annehmen, daß diese Aufnahmen unscharf oder "leer" seien. Das ist jedoch nicht der Fall, wie man an Abb. 25 sehen kann. Hier wurde bewußt eine schadhafte Stelle des Kohleabdrucks aufgesucht. Der scharfe Rand des Loches im Film läßt die Glattheit der

übrigen Teile besonders deutlich hervortreten.
Der Grad der Einebnung ist schwierig zu bestimmen, da nach der α-Bestrahlung keine einfachen Oberflächenstrukturen bestehen. Aus den Aufnahmen wurde abgeschätzt, daß nach einer Gesamtdosis von $5 \cdot 10^{15}\,\alpha \cdot cm^{-2}$ etwa 50 Prozent der ursprünglichen Rauhigkeit eingeebnet ist, nach $1 \cdot 10^{16}\,\alpha \cdot cm^{-2}$ ungefähr 80 Prozent. Daraus ergibt sich, daß größenordnungsmäßig 10^{-7} cm^3 Blei pro cm^2 bestrahlter Oberfläche transportiert sein müssen, das sind $2 \cdot 10^{16}$ Atome $\cdot cm^{-2}$. Bezogen auf die eingestrahlte Dosis ergibt das etwa 5 verlagerte Bleiatome pro α-Teilchen. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der Zahl von 7 fehlgeordneten Blei-Gitteratomen aus Rechnungen nach dem Modell von KINCHIN und PEASE (47), in die die Energie der α-Strahlung und die (hier für Blei auf 20 eV geschätzte) Schwellenenergie eingehen (6).
In den Aufnahmen der bestrahlten Oberflächen liegen keine Anzeichen für das Vorhandensein von Einschußkratern von α-Teilchen vor. Gibt es tatsächlich derartige Stellen, dann muß ihre Größe unter der Auflösungsgrenze der Aufnahmen liegen (< 20 Å). Eine Behandlung dieses Problems durch LEIBFRIED (48, 49) im Anschluß an Arbeiten von BRINKMAN (50) sagt Ausdehnungen dieser Umlagerungsbereiche von $\ll 40$ Å voraus.

Für den beobachteten Transport von Blei-Atomen an der Oberfläche eines Einkristalls liegt es nahe, einen Diffusionsmechanismus anzunehmen. Nach den in Abschnitt 3.2 ausgeführten modellmäßigen Betrachtungen und der dortigen Abschätzung kann man annehmen, daß die strahlungsbeeinflußte Oberflächendiffusion diese Glättungseffekte bedingt.

6. Literaturverzeichnis

1) D.K. HOLMES
in D.S. BILLINGTON: Radiation damage nei solidi, New York 1962

2) W. JOST
Diffusion, Darmstadt 1957

3) W. JOST
Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York 1960

4) F. SEITZ
Phase Transformations in Solids, New York 1951

5) A.D. LeCLAIRE
Progress in Metal Physics, Bd. 4, London 1953

6) G.J. DIENES und G.H. VINEYARD
Radiation Effects in Solids, New York 1957

7) J.J. HARWOOD, H.H. HAUSNER, J.G. MORSE und W.G. RAUCH
The Effects of Radiation on Materials, New York 1958

8) F. SEITZ
Rev. Mod. Phys. 34 (1962) 656

9) I. FRENKEL
Z. Physik 35 (1926) 652

10) G.J. DIENES und A.C. DAMASK
J. Appl. Phys. 29 (1958) 1713

11) N. RIEHL und R. SIZMANN
Z. angew. Physik 11 (1959) 202

12) R.O. SIMMONS, J.S. KOEHLER und R.W. BALLUFFI
in IAEC: Proceedings of the Symposium on Radiation Damage in Solids and Reactor Materials (Venice) Bd. 1, Wien 1962

13) M.T. SIMNAD
in J.J. HARWOOD et. al.: The Effects of Radiation on Materials, New York 1958

14) W. MARTH
Z. angew. Physik 13 (1961) 224

15) N. RIEHL, W. MARTH und R. SIZMANN
in J.H. de BOER: Proceedings of the Fourth International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam 1960

16) R. SIZMANN
Colloque sur les Principes des Effets des Irradiations sur les Cristaux, CEN de Saclay 1960

17) R. SIZMANN und U. DÄUNERT
in IAEC: Proceedings of the Symposium on Radiation Damage in Solids and Reactor Materials (Venice) Bd. 1, Wien 1962

18) E.W. MÜLLER
Acta Met. 6 (1958) 620

19) E.W. MÜLLER
in J.H. de BOER: Proceedings of the Fourth International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam 1961

20) W.M. LOMER
AERE (Harwell) Report 1540 (1954)

21) W.W. MULLINS
J. Appl. Phys. 28 (1957) 333

22) W.W. MULLINS
J. Appl. Phys. 30 (1959) 77

23) G. v.HEVESY und W. SEITH
Z. Physik 56 (1929) 790

24) M. SCHÜTZE
Angew. Chem. 70 (1958) 697

25) P.W. BRIDGMAN
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 58 (1923) 163

26) P.W. BRIDGMAN
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60 (1925) 305

27) P.W. BRIDGMAN
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 68 (1933) 95

28) W. BIERMANN und D. HEITKAMP
Z. Physikal. Chem. NF 37 (1963) 137

29) D.L. BAULCH und J.F. DUNCAN
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 268 (1962) 181

30) W. BIERMANN und D. HEITKAMP
Z. Physikal. Chem. NF 34 (1962) 265

31) R. FÜRTH
Hdb. d. Physikal. u. Techn. Mech., Bd. 7
Leipzig 1930
32) R. LINDNER und E. SPICAR
Ark. Kemi 7 (1954) 565
33) R. LINDNER und G. JOHANSSON
Acta chem. scand. 4 (1950) 307
34) W.N. LAWLESS
J. Appl. Phys. 35 (1964) 3024
35) A. ZHUKHOVITSKY
Conf. Acad. Sci. USSR, Engl. Übers. 5 (1956) 63
USAEC
36) G. v.HEVESY und A. OBRUTSCHEWA
Nature 115 (1925) 674
37) G. v.HEVESY, W. SEITH und A. KEIL
Z. Physik 79 (1932) 197
38) W. SEITH und A. KEIL
Z. Metallkunde 25 (1933) 104
39) B. OKKERSE
Acta Met. 2 (1954) 551
40) N.H. NACHTRIEB und G.S. HANDLER
J. chem. Phys. 23 (1955) 1569
41) J.B. HUDSON
Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute,
Troy, N.Y. 1960
42) H. MAHL
Mikroskopie 11 (1956) 93
43) L. REIMER
Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und
Präparationsmethoden, Berlin 1959
44) W.A. TILLER
J. Appl. Phys. 29 (1958) 611
45) A. ROSENBERG
Dissertation, University of Toronto 1956
46) K.Th. WILKE
Methoden der Kristallzüchtung, Frankfurt 1963
47) G.H. KINCHIN und R.S. PEASE
Rept. Progr. Phys. 18 (1955) 1

48) G. LEIBFRIED
J. Appl. Phys. 30 (1959) 1388
49) G. LEIBFRIED
in D.S. BILLINGTON: Radiation damage nei solidi, New York 1962
50) J.A. BRINKMAN
J. Appl. Phys. 22 (1954) 961

7. Anhang

7.1 Zusammenstellung aller gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten

(Wie es in mathematischen Tabellenwerken zur Vereinfachung der Schreibung üblich ist, sind die Exponenten von 10 bei den Werten der Diffusionskoeffizienten in Klammern gesetzt und vorgezogen.)

Probe Nr.	Probenart s. Abschn. 4.2.1	Diffusionstemp. [°C]	Diffusionsperiode	Diffusionszeit [h] ohne Bestr.	Diffusionszeit [h] mit Bestr.	Diffusionskoeffizient D [$cm^2 \cdot sec^{-1}$] 1. Zählung	2. Zählung	3. Zählung	Mittelwert
2	gegossen 2)	39,2	1.	10,00	-	(-17) 6,8	(-17) 4,5	(-17) 4,0	(-17) 5,1
			2.	10,03	-	(-17) 2,0	(-17) 3,2	(-17) 1,7	(-17) 2,3
			3.	10,00	-	(-17) 1,5	(-17) 2,8	(-17) 4,4	(-17) 2,9
5	gegossen 2)	20,6	1.	4,35	-	(-17) 2,0	(-18) 8,7	(-17) 3,2	(-17) 1,3
			2.	3,26	-	(-18) 7,1	(-18) 8,0	(-18) 9,5	(-18) 8,2
			3.	4,00	-	(-18) 6,5	(-18) 7,8	(-18) 7,9	(-18) 7,4
			4.	8,62	-	(-17) 1,06	(-18) 7,1	(-18) 8,4	(-18) 8,7
7	gegossen 2)	80,1	1.	10,00	-	(-16) 3,4	(-16) 6,0	(-16) 6,8	(-16) 5,4
			2.	10,23	-	(-16) 8,3	(-16) 7,8	(-16) 7,0	(-16) 7,7
			3.	10,04	-	(-16) 9,4	(-16) 8,3	(-16) 8,1	(-16) 8,6

Probe Nr.	Probenart s. Abschn. 4.2.1	Diffusionstemp. [°C]	Diffusionsperiode	Diffusionszeit [h] ohne Bestr.	Diffusionszeit [h] mit Bestr.	Diffusionskoeffizient D [$cm^2 sec^{-1}$] 1. Zählung	2. Zählung	3. Zählung	Mittelwert
11	geschnitt. 3)	58,5	1.	10,00	-	(-17) 3,0	(-16) 1,4	(-16) 3,1	(-16) 1,6
			2.	10,00	-	(-16) 2,3	(-16) 1,4	(-17) 5,0	(-16) 1,4
			3.	10,00	-	(-17) 6,3	(-17) 5,6	(-17) 8,2	(-17) 6,7
12	geschnitt. 3)	30,3	1.	10,42	-	(-17) 4,3	(-17) 2,4	(-18) 3,0	(-17) 2,0
			2.	10,08	-	(-17) 5,4	(-17) 2,9	(-17) 3,1	(-17) 3,8
			3.	10,02	-	(-17) 1,8	(-17) 2,7	(-17) 5,4	(-17) 3,3
15	Einkrist. 1)	29,8	1.	11,54	-	(-18) 2,1	(-18) 1,9	(-18) 1,1	(-18) 1,7
			2.	10,09	-	(-19) 8,1	(-19) 6,8	(-19) 6,1	(-19) 7,0
			3.	10,61	-	(-19) 4,0	(-18) 1,7	(-18) 1,5	(-18) 1,2
16	Einkrist. 1)	32,6	1.	10,00	-	(-18) 3,4	(-18) 1,0	(-18) 1,9	(-18) 2,1
			2.	7,37	-	(-18) 2,8	(-18) 2,5	(-18) 4,9	(-18) 3,4
			3.	8,44	-	(-19) 8,5	(-18) 1,16	(-19) 8,5	(-19) 9,6
			4.	11,25	-	(-19) 8,0	(-18) 1,9	(-18) 4,8	(-18) 2,5
17	Einkrist. 1)	64,6	1.	10,00	-	(-17) 5,9	(-17) 5,4	(-17) 4,6	(-17) 5,3
			2.	9,72	-	(-17) 4,4	(-17) 5,6	(-17) 4,1	(-17) 4,7
			3.	10,13	-	(-17) 5,2	(-17) 6,7	(-17) 7,0	(-17) 6,3

Probe Nr.	Probenart s.Abschn. 4.2.1	Diffusionstemp. [°C]	Diffusionsperiode	Diffusionszeit [h] ohne Bestr.	Diffusionszeit [h] mit Bestr.	Diffusionskoeffizient D [$cm^2 sec^{-1}$] 1. Zählung	2. Zählung	3. Zählung	Mittelwert
18	Einkrist. 1)	53,2	1.	10,03	-	(-17) 2,7	(-17) 1,2	(-17) 1,5	(-17) 1,8
			2.	-	10,16	(-16) 3,3	(-16) 5,4	(-16) 3,6	(-16) 4,1
			3.	10,00	-	(-17) 1,0	(-17) 1,9	(-17) 1,7	(-17) 1,2
23	Einkrist. 1)	22,4	1.	10,08	-	(-19) 7,5	(-19) 6,6	(-19) 3,6	(-19) 5,9
			2.	-	10,06	(-17) 9,7	(-16) 3,0	(-17) 9,6	(-16) 1,1
			3.	10,13	-	(-19) 5,7	(-19) 5,7	(-19) 8,1	(-19) 6,5
24	Einkrist. 1)	28,1	1.	10,00	-	(-19) 6,6	(-19) 7,9	(-18) 1,04	(-19) 8,3
			2.	-	9,94	(-16) 2,7	(-16) 2,3	(-17) 8,6	(-16) 1,2
			3.	10,26	-	(-19) 8,2	(-19) 6,5	(-19) 9,6	(-19) 8,1
26	Einkrist. 1)	40,3	1.	10,50	-	(-18) 5,5	(-18) 3,6	(-18) 3,5	(-18) 4,2
			2.	-	10,04	(-16) 1,7	(-16) 1,1	(-16) 2,9	(-16) 1,9
			3.	9,98	-	(-18) 7,5	(-18) 5,2	(-18) 4,1	(-18) 5,6
27	Einkrist. 1)	82,3	1.	10,02	-	(-16) 2,6	(-16) 2,4	(-16) 1,6	(-16) 2,2
			2.	-	10,36	(-16) 8,9	(-15) 2,1	(-15) 1,07	(-15) 1,0
			3.	10,11	-	(-16) 3,6	(-16) 3,0	(-16) 2,4	(-16) 3,0

Probe Nr.	Probenart s. Abschn. 4.2.1	Diffusionstemp. [°C]	Diffusionsperiode	Diffusionszeit [h] ohne Bestr.	Diffusionszeit [h] mit Bestr.	Diffusionskoeffizient D [$cm^2 sec^{-1}$] 1. Zählung	2. Zählung	3. Zählung	Mittelwert
32	gegossen	23,8	1.	10,08	-	(-18) 9,6	(-17) 3,6	(-17) 2,5	(-17) 1,9
	2)		2.	-	10,19	(-16) 1,0	(-16) 1,3	(-16) 3,9	(-16) 2,1
			3.	10,00	-	(-17) 2,5	(-18) 7,6	(-18) 8,1	(-18) 9,4
34	gegossen	28,5	1.	10,31	-	(-17) 3,8	(-17) 1,5	(-17) 1,0	(-17) 1,8
	2)		2.	-	10,12	(-16) 1,1	(-17) 9,8	(-16) 3,8	(-16) 1,6
			3.	10,27	-	(-18) 9,4	(-17) 1,0	(-17) 2,8	(-17) 1,2
37	gegossen	59,4	1.	10,20	-	(-16) 2,7	(-16) 1,8	(-16) 1,5	(-16) 2,0
	2)		2.	-	10,01	(-16) 8,1	(-16) 9,8	(-15) 1,0	(-16) 9,3
			3.	9,84	-	(-16) 2,3	(-16) 1,3	(-16) 1,0	(-16) 1,4
38	geschnitt.	46,9	1.	7,62	-	(-17) 4,5	(-17) 4,7	(-17) 6,1	(-17) 5,1
	3)		2.	-	10,80	(-16) 6,2	(-16) 3,3	(-16) 4,9	(-16) 4,8
			3.	10,04	-	(-17) 6,9	(-17) 7,6	(-17) 4,7	(-17) 6,4
39	geschnitt.	34,0	1.	9,56	-	(-17) 2,9	(-17) 1,1	(-17) 1,0	(-17) 1,6
	3)		2.	-	9,23	(-16) 2,3	(-16) 6,0	(-16) 5,5	(-16) 4,6
			3.	9,10	-	(-17) 3,2	(-17) 3,3	(-17) 2,2	(-17) 2,9

Probe Nr.	Probenart s. Abschn. 4.2.1	Diffusionstemp. [°C]	Diffusionsperiode	Diffusionszeit [h] ohne Bestr.	Diffusionszeit [h] mit Bestr.	Diffusionskoeffizient D [$cm^2 \cdot sec^{-1}$] 1. Zählung	2. Zählung	3. Zählung	Mittelwert
40	geschnitt. 3)	22,1	1.	10,43	-	(-18) 6,1	(-18) 7,2	(-18) 3,2	(-18) 5,5
			2.	-	10,06	(-17) 9,5	(-16) 1,2	(-16) 3,5	(-16) 1,4
			3.	10,08	-	(-17) 2,2	(-17) 1,0	(-17) 2,9	(-17) 1,7
43	geschnitt. 3)	26,8	1.	6,92	-	(-17) 2,2	(-17) 1,1	(-18) 8,4	(-17) 1,1
			2.	-	10,50	(-16) 1,7	(-16) 1,7	(-16) 2,9	(-16) 2,1
			3.	9,28	-	(-18) 9,1	(-18) 8,9	(-18) 6,6	(-18) 8,2
45	Einkrist. 1)	34,3	1.	10,00	-	(-18) 3,5	(-18) 1,6	(-18) 1,8	(-18) 2,3
			2.	-	9,94	(-16) 1,0	(-16) 2,1	(-17) 9,6	(-16) 1,3
			3.	10,11	-	(-19) 9,8	(-18) 1,1	(-18) 1,7	(-18) 1,2
46	Einkrist. 1)	25,4	1.	9,87	-	(-19) 6,9	(-19) 8,2	(-19) 9,2	(-19) 8,1
			2.	-	10,13	(-17) 9,4	(-17) 9,1	(-16) 1,3	(-17) 9,8
			3.	10,05	-	(-19) 8,0	(-19) 4,1	(-19) 5,6	(-19) 5,9

Korrektur der gemessenen Impulse für die Totzeit der Zählanordnung

Bei der Bestimmung der Rückstoßaktivität wurden anfängliche Impulsraten von $1{,}2 \cdot 10^5$ bis $1{,}5 \cdot 10^5$ Impulse (240 Sekunden)$^{-1}$ gemessen. Für derartig hohe Aktivitäten ist die Totzeit der verwendeten Zählanordnung nicht mehr zu vernachlässigen.

Sei:

t_M = Meßzeit,

$\tau_{\frac{1}{2}} = \ln 2 \cdot \lambda^{-1}$ = Halbwertszeit von $^{208}_{81}Tl$,

τ = Totzeit der Zählanordnung,

$A_o = \frac{dN_o}{dt}$ = wirkliche Impulsrate,

$A = \frac{dN}{dt}$ = gemessene " ,

dann erhält man als näherungsweisen Ansatz

$$\frac{A}{A_o} = \frac{\text{ausgenutzte Zählzeit}}{\text{Gesamtzählzeit}} = \frac{\Delta t - \Delta t A \tau}{\Delta t} = 1 - A\tau$$

oder

$$A_o = \frac{A}{1 - A\tau} .$$

Ferner ist die gemessene Impulsrate

$$\int_0^{t_M} \frac{dN}{dt} = \int_0^{t_M} A \, dt .$$

die wahre Impulsrate, die gesucht ist

$$\int_0^{t_M} \frac{dN_o}{dt} = \int_0^{t_M} A_o \, dt = \int_0^{t_M} \frac{A}{1 - A\tau} \, dt$$

$$= \int_0^{t_M} A \, dt + \int_0^{t_M} \frac{A^2 \tau}{1 - A\tau} \, dt .$$

Der zweite Ausdruck auf der rechten Seite (=I) gibt also die Zahl der nicht registrierten Impulse an. Bei seiner Auswertung erhält man mit

$$A = A' e^{-\lambda t}$$

$$I = -\frac{1}{\lambda\tau}\left[A'\tau(1 - e^{-\lambda t_M}) + \ln \frac{1 - A'\tau}{1 - A'\tau e^{-\lambda t_M}} \right]$$

1. Näherung: $(A'\tau \ll 1)$

$$I = -\frac{1}{\lambda\tau}\left[A'\tau(1 - e^{-\lambda t_M}) + \ln (1 - A'\tau)(1 + A'\tau e^{-\lambda t_M}) \right]$$
$$= 0 .$$

2. Näherung:

$$I = -\frac{1}{\lambda\tau}\left[-\frac{A'^2\tau^2}{2} + \frac{A'^2\tau^2 e^{-2\lambda t_M}}{2} \right]$$
$$= \frac{A'^2\tau}{2\lambda} (1 - e^{-2\lambda t_M}) ,$$

und mit

$$A' = \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda t_M}} \int_0^{t_M} A \, dt$$

$$I = \frac{\lambda\tau}{2} \cdot \frac{1 + e^{-\lambda t_M}}{1 - e^{-\lambda t_M}} \left(\int_0^{t_M} A \, dt \right)^2$$

Ist z.B.

$$\int_0^{t_M} A \, dt = 1{,}5 \cdot 10^5 \text{ Impulse} \cdot (240 \text{ Sekunden})^{-1},$$

$\tau \approx 10^{-4}$ sec,

$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0{,}693}{186} \text{ sec}^{-1}$,

$t = 240$ sec,

dann ist

$I = 5 \cdot 10^3$ Impulse,

d.h. etwa 3 Prozent der gezählten Impulse.
(In 3. Näherung erhält man eine zusätzliche Korrektur von 5 Promille.)

In dieser Art wurden die jeweiligen gemessenen Rückstoß-aktivitäten für die Totzeit der Zählanordnung korrigiert. Die längste, und damit als bestimmend eingehende Totzeit der Meßapparatur besaß das verwendete VALVO-Geiger-Müller-Endfensterzählrohr Typ 18 505 mit $\tau = 136/\mu sec$.

Lebenslauf

Am 17. 1. 1936 wurde ich, Dietmar Josef Frenzel, in Gleiwitz (Oberschlesien) als Sohn des Lehrers Otto Frenzel und seiner Ehefrau Lucia, geborene Rohrdrommel, geboren. Nach der Volksschulzeit in Reinschdorf (Oberschlesien) und Waltrop (Westfalen) besuchte ich das Freiherr-vom-Stein-Gymnasium in Lünen und bestand im März 1956 die Reifeprüfung. Seit dem Sommersemester 1956 studiere ich an der Universität Göttingen; und zwar zunächst Mathematik, Physik und Chemie, seit dem Wintersemester 1957/58 Chemie. Außerdem bin ich seit dem Wintersemester 1960/61 in der Rechts- und Staatswissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen zweiteingeschrieben. Im Mai 1960 bestand ich die Diplom-Vorprüfung in Chemie. Im Institut für Physikalische Chemie der Universität fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost meine Diplomarbeit über das Thema "Röntgenographische und polarisationsmikroskopische Untersuchungen der Phasenverhältnisse im System CuBr - AgBr" an und legte im Mai 1962 die Diplomprüfung in Chemie ab. Anschließend bearbeitete ich das Thema der vorliegenden Dissertation.

Druck: Gerd Wasmund, Köln, Dasselstraße 24, Telefon 23 02 22